

АНОТАЦІЯ

Кованжі П.О. Оптичні властивості тонких металевих аморфних плівок та покриттів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2025.

У даній роботі представлено розробку та аналіз високоефективних плазмонних пристроїв, заснованих на структурах $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ як з так і без додаткових графенових моношарів. Дослідження показує, що інтеграція графенових моношарів із структурами $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ призводить до значного покращення плазмонних властивостей, термічної і хімічної стабільності порівняно з одношаровими плівками Ag або Cu . Високоякісні плівки $\text{Cu}(\text{Ag})$ з додаванням тонкого діелектричного шару графена демонструють вдосконалені дисперсійні властивості та оптичну провідність, підкріплені експериментальними даними, що відповідають моделі вільних електронів Друде. Така оптимізація структури дозволяє ефективно модифікувати електронні характеристики гібридної наноструктури, забезпечуючи високу якість поверхневих плазмонних резонансів (ППР) і більшу довжину поширення плазмон-поляритонів (ППП). Отримані результати вказують на значний потенціал тришарових структур графен/ HfO_2/Ag для застосування в біосенсориці.

Аналізується вплив верхніх покриттів, зокрема графену, TiO_2 , та Al_2O_3 , на оптичні характеристики тонких шаруватих структур на основі $\text{Cu}(\text{Ag})$. Використовуючи методи спектроеліпсометрії та спектрорефлектометрії, було визначено, що введення цих покриттів суттєво впливає на еліпсометричні характеристики та відбивну здатність структур, що може бути пояснено за допомогою моделі ефективного середовища (МЕС). Дослідження виявило високу чутливість оптичних констант до зміни товщини шарів і оптичних властивостей компонентів.

Досліджено вплив різних факторів на оптичні та електронні властивості на поверхні стрічок аморфних сплавів на базі нікелю та заліза. Встановлено, що орієнтація стрічок аморфного сплаву $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ у власній площині відносно p -напрямку суттєво впливає на їх оптичні та електронні характеристики, зокрема на зміну плазмових та релаксаційних частот, що веде до зміни відношення кількості вільних електронів до їх ефективної маси. Такі зміни обумовлені наявністю деформаційних та пружних напружень у поверхневій атомній структурі, викликаних специфічними умовами виробництва.

Аналіз змін в комплексних діелектричних сталих ϵ_1 і ϵ_2 вказує на резонансні взаємодії та рівні поглинання, залежні від енергії та складу матеріалу, демонструючи вплив додавання Si та B на електронну структуру та оптичні властивості сплавів. Зокрема, збільшення вмісту Si сприяє металевій поведінці, тоді як Cr впливає на зменшення показника заломлення і зміни в поглинанні для стрічок на основі Fe, підкреслюючи зв'язок між хімічним складом, електронною структурою та оптичними властивостями. Додатково, досліджено вплив температури розплаву на оптичні характеристики стрічки $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$, виявивши, що збільшення температури плавлення призводить до зниження енергії розсіювання та плазмової частоти, що може бути обґрунтовано змінами в мікроструктурі, впливаючи на густину і мобільність вільних електронів.

Застосовано методи спектроскопічної еліпсометрії зі змінним кутом та спектроскопії пропускання для вимірювання комплексних оптичних констант моношарів двовимірних матеріалів, включаючи дихалкогеніди перехідних металів на прикладі MoS_2 , синтезованих хімічним шляхом відшарування. Отримані результати дозволили визначити оптичну провідність та комплексні показники заломлення досліджуваних моношарів, виявивши відмінності від їх об'ємних аналогів, що свідчить про зміцнення електронно-діркових взаємодій у моношарових структурах. Аналіз спектрів поглинання моношарів MoS_2 виявив характерні екситонні піки A та B у червоній частині спектру, асоційовані з переходами в спин-орбітально розщеплених зонах у точці K Бріллюєнової зони. Також виявлено серію гострих піків вищої енергії, що вказують на міжзонні

переходи. Спектри мікроФЛ кількешарових 2D-флейків MoS₂ продемонстрували смуги, що відповідають екситонам A та B, з розщепленням, залежним від кількості моношарів і температури. Експериментальні дані про температурну залежність фотолюмінесценції (ФЛ) свідчать про червоне зсув та зниження інтенсивності з підвищенням температури через термічно активовану безвипромінювальну рекомбінацію.

Досліджено ефект використання наноструктурованих золотих плівок на ефективність фотоелектричного перетворення та стабільність станів нерівноважних носіїв заряду у фотодетекторах на основі гетероструктур ITO-pSi. Виявлено, що наноструктуровані плівки золота здатні подовжувати час життя нерівноважних носіїв заряду, покращуючи тим самим довговічність пристрою в порівнянні з традиційною структурою ITO. Дослідження також показало, що збудження поверхневих плазмонів на золотих плівках сприяє локальному підсиленню ефектів, що призводить до підвищення фотоелектричної ефективності.

Крім того, було розроблено фоточутливі пристрої, які використовують гібридні 2D-QD плівки MoS₂-AgInS₂, створені методом механічного переміщення окремих флейків MoS₂ на поверхню з квантовими точками AgInS₂. Ці пристрої продемонстрували високу фоточутливість як при сталому, так і при модульованому світловому збудженні при різних температурах. Під час неперервного світлового збудження спостерігалось значне збільшення фотопровідності, що зумовлене ефективним переміщенням фотоіндукованих носіїв заряду у флейках MoS₂ і їх багаторазовим проходженням через електричне коло, в той час як дірки захоплювалися глибокими станами в квантових точках AgInS₂.

Ключові слова: еліпсометрія, поверхневий плазмоний резонанс, благородний метал-діелектрик, графенове покриття, біомедичний сенсор, аморфні сплави, Раманівська спектроскопія, фотопровідність, фоточутливі пристрої, фотолюмінесценція, оптичні та електричні властивості, гібридні плівки.

SUMMARY

Kovanzhi P.O. Optical properties of thin metal amorphous films and coatings. - Qualification scientific work as a manuscript.

This is for a Doctor of Philosophy Degree in the field of knowledge 10 «Natural Sciences» in specialty 104 «Physics and Astronomy». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2024.

In this work presents the development and analysis of high-performance plasmonic devices based on $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ structures with and without additional graphene monolayers. The study shows that the integration of graphene monolayers with $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ structures leads to a significant improvement in plasmonic properties, thermal and chemical stability compared to single-layer Ag or Cu films. High-quality $\text{Cu}(\text{Ag})$ films with the addition of a thin dielectric layer of graphene show improved dispersion properties and optical conductivity, supported by experimental data consistent with the Drude free electron model. This structure optimisation allows to effectively modify the electronic characteristics of the hybrid nanostructure, providing high quality surface plasmon resonances (SPR) and a longer plasmon polariton (SPP) propagation length. The obtained results indicate a significant potential of three-layer graphene/ HfO_2/Ag structures for biosensing applications.

The influence of top coatings, in particular graphene, TiO_2 , and Al_2O_3 , on the optical characteristics of thin layered structures based on $\text{Cu}(\text{Ag})$ is analysed. Using the methods of spectro-ellipsometry and spectro-reflectometry, it was determined that the introduction of these coatings significantly affects the ellipometric characteristics and reflectivity of the structures, which can be explained by the EMA theory. The study revealed a high sensitivity of the optical constants to changes in layer thickness and optical properties of the components.

The influence of various factors on the optical and electronic properties on the surface of ribbons of amorphous nickel, iron alloys has been investigated. It has been found that the orientation of $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy ribbons in their own plane significantly affects

their optical and electronic characteristics, in particular, the change in plasma and relaxation frequencies, which leads to a change in the ratio of the number of free electrons to their effective mass. Such changes are due to the presence of deformation and elastic stresses in the surface atomic structure caused by specific production conditions.

The analysis of changes in the complex dielectric constants ϵ_1 and ϵ_2 indicates resonant interactions and absorption levels that depend on the energy and composition of the material, demonstrating the effect of Si and B addition on the electronic structure and optical properties of the alloys. In particular, an increase in Si content promotes metallic behaviour, while Cr causes a decrease in the refractive index and changes in absorption for Fe-based tapes, highlighting the link between chemical composition, electronic structure and optical properties. Additionally, the effect of melt temperature on the optical characteristics of $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ ribbons is investigated, revealing that an increase in temperature leads to a decrease in the scattering energy and plasma frequency, which can be explained by changes in the microstructure, affecting the density and mobility of free electrons.

The methods of variable-angle spectroscopic ellipsometry and transmission spectroscopy were used to measure the complex optical constants of monolayers of two-dimensional materials, including transition metal dichalcogenides, such as MoS_2 , synthesised by chemical exfoliation. The obtained results made it possible to determine the optical conductivity and complex refractive indices of the studied monolayers, revealing differences from their bulk analogues, indicating the strengthening of electron-hole interactions in monolayer structures. The analysis of the absorption spectra of MoS_2 monolayers revealed characteristic excitonic peaks A and B in the red part of the spectrum associated with transitions in the spin-orbit split bands at the K point of the Brillouin zone. A series of sharp peaks of higher energy indicating interband transitions were also found. The microFL spectra of multilayer 2D MoS_2 flakes demonstrated bands corresponding to excitons A and B with a splitting dependent on the number of monolayers and temperature. Experimental data on the temperature dependence of the FL

indicate a red shift and a decrease in intensity with increasing temperature due to thermally activated radiation-free recombination.

The effect of using nanostructured gold films on the photoelectric conversion efficiency and stability of the states of non-equilibrium charge carriers in photodetectors based on ITO-pSi heterostructures has been investigated. It was found that the nanostructured gold films are able to extend the lifetime of non-equilibrium charge carriers, thereby improving the durability of the device compared to the traditional ITO structure. The study also showed that the excitation of surface plasmons on gold films contributes to local amplification of the effects, which leads to an increase in photovoltaic efficiency.

In addition, photosensitive devices using hybrid 2D-QD MoS₂-AgInS₂ films created by mechanically moving individual MoS₂ flakes onto a surface with AgInS₂ quantum dots were developed. These devices demonstrated high photosensitivity under both steady and modulated light excitation at different temperatures. During continuous light excitation, a significant increase in photoconductivity was observed due to the efficient movement of photoinduced charge carriers in MoS₂ flakes and their repeated passage through the electric circuit, while holes were captured by deep states in AgInS₂ quantum dots.

Keywords: ellipsometry, surface plasmon resonance, noble metal-dielectric, graphene coating, biomedical sensor, amorphous alloys, Raman spectroscopy, photoconductivity, photosensitive devices, photoluminescence, optical and electrical properties, hybrid films.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових виданнях

1. Kravets, V., Poperenko, L., Kudryavtsev, Y., **Kovanzhi, P.** Optical properties and electron characteristics of noble-metal-dielectric oxide nanostructures with covered graphene layer. // In Optical Materials: X. 2023. Vol. 19, p. 100256.
2. **P.O. Kovanzhi**, I.H. Hyrman, V.G. Kravets, O.S. Kondratenko, L.V. Poperenko The conductivity effect of the top coating on optical properties of thin Cu(Ag)-layered structures. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2024. Vol. 27, No 1,

Матеріали, що засвідчують апробацію дисертації

3. R. A. Ryskulov, A. Ya. Sribniy, Ye. R. Kovalevskyy, **P. O. Kovanzhi**, V. M. Prokopets, L. V. Poperenko. Automation of spectroellipsometric measurements within range of 1-4,9 eV by Beattie-Conn method. - Nanophotonics VII - SPIE. France, Strasbourg, 4 May 2018, Vol. 10672
4. **Kovanzhi, P.O.**, Babych, O.S., Poperenko, L.V., Yurglevych, I.V. Optical anisotropy of the ribbon skin-layer of Ni-based amorphous metallic alloys. 21st International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2020, Ukraine, Kyiv, September 25-26, 2020
5. **Кованжі П.О.**, Прокопець В.М., Поперенко Л.В., Бондаренко В.А. Автоматизований спектроеліпсометричний комплекс для застосування в оптичній метрології нанооб'єктів. Дванадцята Всеукраїнська наукова-практична конференція «Технічне регулювання, метрологія, якість, інформаційні та транспортні технології», Одеса, 03-04 червня 2021 р., с.89-93
6. **Kovanzhi P.O.**, Kondratenko O.S., Kravets V.G., Poperenko L.V., Roshchanskaya O.R. OPTICAL PROPERTIES OF METAL HETEROSTRUCTURES WITH GRAPHENE SURFACE LAYER. III Всеукраїнської конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2021», Київ, 19-20 жовтня 2021 р., с.50
7. O.Roshchanskaya, **P.Kovanzhi**, L.Poperenko, V.Kravets, O.Kondratenko Optical properties of Au- and Cu- based layered structures. 22nd International Young Scientists

Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2021, Ukraine, Kyiv, November 12-13, 2021

8. **Kovanzhi, P.O.**, Poperenko, L.V., Yurglevych, I.V. Optical anisotropy of surface layers of ribbons of the iron-based amorphous alloys. 23rd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2022, Ukraine, Kyiv, November 24-26, 2022

9. V.G.Kravets, L.V.Poperenko, Y.V.Kudryavtsev, **P.O.Kovanzhi** Enhancement of surface plasmon resonance in hybrid noble metal-dielectric nanostructures covered by graphene. 9-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Ужгород, 22-26 травня 2023 р., с. 318-319.

10. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., **Kovanzhi P.O.** Photoexcited charge carrier transport in solution-processed MoS₂ thin films. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), 16–19 August 2023, Bukovel.– Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 609.

11. Hyrman I.H., Kondratenko O.S., Kravets V.G., **Kovanzhi P.O.**, Poperenko L.V. The conductivity effect of upper coating on optical properties of thin Cu (Ag)-layered structures. 20th International Conference on Global Research and Education, Hamamatsu, Japan, 2023, September 27-29, 2023.

12. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., **Kovanzhi P.O.** Photoconductivity in two-dimensional MoS₂ thin films. 20th International Conference on Global Research and Education, Hamamatsu, Japan, 2023, September 27-29, 2023.

13. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., **Kovanzhi P.O.**, Mykytiuk A.A., Dzhagan V.M., Zahn D.R.T. Deep Levels in Spin-Coated MoS₂ Films. XIX Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. 2023 Івано-Франківськ, 09-14 жовтня, 2023 р., с. 111.

14. Igor Hyrman, **Petro Kovanzhi**, Oleksandra Roshchanska, Olha Kondratenko, Leonid Poperenko. Determination of optical constants for heterostructures with inner layer of Cu (Ag) by ellipsometric method. 24rd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2023, Ukraine, Kyiv, November 17-18, 2023.

Зміст

Перелік умовних скорочень і позначень.....	12
Вступ.....	14
Розділ 1. Огляд літератури	21
1.1 Особливості оптичного поглинання шаруватих структур на основі благородних металів і міді з плазмонним збудженням.....	21
1.2 Аналіз оптичних характеристик шаруватих структур при розрахунках в наближенні Таунца та ефективного суцільного середовища.	30
1.3 Особливості оптичного поглинання в поверхневих шарах стрічок аморфних металевих сплавів на основі 3-d металів.....	37
Висновок до розділу 1.....	50
Розділ 2 Методологія та методи дослідження.....	52
2.1 Метод еліпсометрії.....	52
2.2 Прилади для спектроеліпсометричних вимірювань.....	55
2.3 Автоматизація еліпсометричних вимірювань	58
2.4 Методи збудження ППП.....	63
2.5 Принципи раманівської спектроскопії.....	66
2.7 Прилади для дослідження оптичних, електричних та структурних характеристик поверхонь плівок.	79
2.8 Методи виготовлення досліджувальних зразків.....	83
Висновок до розділу 2.....	89
Розділ 3. Взаємодія світла з шаруватими наноструктурами.....	90
3.1 Оптичні властивості шаруватих структур на основі благородних металів і міді з плазмонним збудженням.....	90
Висновок до розділу 3.....	106
Розділ 4 Дослідження оптичних феноменів у шаруватих d-металевих наноструктурах.....	108
4.1 Оптичні властивості шаруватих d-металевих структур з верхнім шару графену або оксидів титану чи гафнію.	108
Висновок до Розділу 4	124

Розділ 5 Оптичні властивості і електронні характеристики поверхневих шарів стрічок аморфних сплавів на основі 3-d металів	125
Висновок до розділу 5.....	143
Розділ 6. Оптичні властивості та фотопровідність двовимірного MoS ₂ матеріалу.	145
6.1. Еліпсометрія та оптична спектроскопія моношарів MoS ₂	145
6.2. Фотопровідність структур MoS ₂ /SiO ₂ /Si з 2D флейками MoS ₂	153
Висновок до розділу 6.....	165
Висновки	167
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	169
ДОДАТКИ.....	190

Перелік умовних скорочень і позначень

ПП- поверхневі плазмони

ППП – поляритони поверхневих плазмонів

ППР – поверхневий плазмоний резонанс

АМС – аморфні металеві сплави

СЕ – спектральна еліпсометрія

ІЧ – інфрачервоний

КРС – комбінаційного розсіяння світла

КТ – квантові точки

УФ – ультрафіолет

ФЛ – фотолюмінесценція

ФП – фотопровідність

2D – двовимірний

АСМ – атомно-силова мікроскопія

АІS – AgInS₂

СVD – хімічне осадження з парової фази

СW – неперервне випромінювання

FRET – резонансний перенос енергії за Ферстером

FTIR – інфрачервона Фур'є спектроскопія

FWHM – півширина

MIS – метал-ізолятор-напівпровідник

ML – моношар

RMS – середньоквадратичне значення шорсткості поверхні

Δ - зсув фаз між p- та s- компонентами вектора поляризації

ψ - азимут відновленої лінійної поляризації

n - показник заломлення

k - показник поглинання

$\tilde{\epsilon}$ – комплексна діелектрична проникність

ϵ_1 - дійсна частина діелектричної проникності

ϵ_2 - уявна частина діелектричної проникності

σ - оптична провідність

R – коефіцієнт відбивання

φ - кут падіння світла

λ - довжина хвилі світла

ν - частота

ω_p - плазмова частота

γ – релаксаційна частота

$\theta_{ППР}$ - кутове положення мінімуму ППР-кривої

R_p - коефіцієнт відбивання р- поляризованого світла багатошаровою системою

f_k - сила осцилятора

E_k - енергія спектрального резонансу

γ_k - спектральна ширина к-го осцилятора відповідають за силу осцилятора

ϵ_g^{ind} - енергія непрямой забороненої зони

$\hbar\omega_q$ - енергія фононів

n_q – квантове число фотонів

Вступ

Обґрунтування вибору теми дослідження

Прогрес у сфері високих технологій веде до зменшення розмірів компонентів в таких областях, як оптика, електроніка та плазмоніка. Це спричиняє появу унікальних явищ, притаманних системам з обмеженими розмірами, акцентуючи увагу на важливості врахування статистичних і структурних особливостей матеріалів. Адаптація до цих нових умов вимагає детального аналізу фізичних властивостей на мікрорівні та розробку відповідних контрольних засобів. Такий підхід не тільки відкриває нові можливості для практичного застосування нано-ефектів, але й наголошує на потребі в розширенні інструментарію для точної діагностики та контролю, забезпечуючи подальший розвиток у цих напрямках.

Плоскі поверхні діелектричних середовищ або ті, що мають незначну кривизну, становлять один із простих, але широко використовуваних об'єктів, особливо у виробництві оптичних компонентів для наукового обладнання. Ці компоненти, що давно знаходяться у виробництві, задовольняють строгі технологічні стандарти завдяки передовим методам обробки, які розвинула сучасна оптична промисловість. Традиційне використання цих поверхонь має чітко визначені межі точності, що впливає на вибір довжини хвилі світла для взаємодії. Водночас, розробка високоякісних оптичних систем стикається з додатковими викликами, такими як дисперсія та аберації, де поверхні оптичних деталей вимагають ідеальної обробки.

Проте, технологічна обробка може спричинити неоднорідність на приповерхневому шарі, що вже відіграє значну роль у галузях, як-от лазерна фізика та інтегральна оптика. Сучасні діелектричні та напівпровідникові поверхні слугують не лише основою для розміщення, але й часто для формування елементів наносистем, що зумовлює високі стандарти їхньої якості.

Для точного вимірювання та аналізу провідних та ізоляційних тонких плівок потрібні високоточні діагностичні інструменти. Ці плівки використовуються у виробництві фотонних кристалів, плазмонних пристроїв, датчиків і ін. Вони можуть слугувати як для основних, так і для захисних функцій. Різні методи їх виробництва, як-от електронно-променево осадження, магнетронне розпилення чи електрохімічний ріст, створюють структурні особливості, що можуть мати як позитивний, так і негативний вплив залежно від застосування. Наприклад, неоднорідності можуть погіршувати умови для поверхневих плазмонів, але водночас корисні для збільшення ефективності сенсорів чи пристроїв сонячних батарей завдяки локалізованому плазмонному резонансу.

Оптика і фотоніка тісно пов'язані з цією проблематикою, пропонуючи оптичне випромінювання як ефективний засіб для взаємодії з нанорозмірними системами та аналізу речовини на мікрорівні. Оптичні методи діагностики забезпечують оперативність, чутливість, відсутність контакту та збереження цілісності об'єктів, відіграючи ключову роль у контролі якості наноструктур, в тому числі поверхонь та плівкових систем.

Актуальність дисертаційного дослідження

Існує критична потреба у створенні високоточних оптичних підходів, які дозволять адекватно оцінювати оптичні властивості та їх взаємозв'язок з електронною структурою шаруватих структур, включаючи багат шарові конструкції на основі благородних металів, аморфних сплавів та двовимірних матеріалів. Використання точних методів має на меті забезпечити детальне розуміння структури та властивостей досліджуваних об'єктів, забезпечуючи глибокий аналіз їх оптичних параметрів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження, представлені в дисертаційній роботі, виконані на кафедрі оптики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Вони мають зв'язок з науковою темою 2020.02/0134 «Розробка новітніх

тонкоплівкових матеріалів оптоелектроніки на основі зв'язаних гібридів квантових точок і двовимірних наноструктур».

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційного дослідження стало визначення оптичних властивостей і їх взаємозв'язок з електронною структурою в шаруватих структурах на основі благородних металів, стрічок аморфних сплавів на базі 3-d металів та структури дисульфиду молібдену (MoS_2). Вивчення і з'ясування узгодженості їх поведінки та вивчення динаміки змін оптичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети виконано такі **завдання**:

- ❖ Підбір та формування об'єктів для дослідження;
- ❖ Визначити оптичні властивості багатошарових структур, сформованих на основі благородних металів та міді з можливістю плазмонного збудження з урахуванням впливу додавання верхнього шару графену та оксидів певних металів;
- ❖ Ідентифікація структури з найвищою чутливістю та стабільністю оптичних характеристик, що робить її оптимальною для практичного використання у плазмоніці;
- ❖ З'ясувати придатність спрощеного методологічного підходу в рамках моделі ефективного суцільного середовища для визначення оптичних характеристик багатошарових структур із плазмонним збудженням;
- ❖ Визначити взаємозв'язок оптичних властивостей і електронної структури цих матеріалів, а також використання теорії Друде для оцінювання плазмової і релаксаційної частот носіїв заряду в скін-шарі стрічок;
- ❖ Визначити оптичні властивості та фотопровідність 2D матеріалу MoS_2 .

Об'єктом дослідження – взаємодія оптичного випромінювання з багатошаровими системами на основі благородних металів в умовах виникнення поверхневого плазмонного резонансу, процеси релаксації та динаміка оптичних властивостей в аморфних стрічках, а також оптичні властивості та фотопровідність у двовимірних структурах дисульфиду молібдену (MoS_2).

Предметом дослідження - закономірності формування оптичних властивостей та плазмонного збудження у багатошарових системах на основі благородних металів. Взаємозв'язок оптичних властивостей з електронною структурою та динаміка їх змін у стрічках аморфних сплавів, а також оптичні властивості та фотопровідність у двовимірних структурах дисульфиду молібдену.

Методи дослідження. Для реалізації цілей дослідження використовувались такі експериментальні й теоретичні підходи: Спектральна еліпсометрія, конфігурація Кречмана, метод електронно-променевого випаровування, атомно-силова мікроскопія, модель вільних електронів Друде, модель Таунца-Лоренца, модель ефективного середовища, метод Бітті, фотолюмінесцентна спектроскопія, фотопровідність Раманівська спектроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів.

Показано, що плівки графен/ HfO_2 / $\text{Cu}(\text{Ag})$ забезпечують високу термічну і хімічну стабільність, зберігаючи при цьому відмінні плазмонні характеристики, завдяки високій якості ППР та покращеним дисперсійним властивостям.

Доведено, що додавання графену, TiO_2 , та Al_2O_3 як верхніх покриттів значно впливає на оптичні властивості шаруватих структур $\text{Cu}(\text{Ag})$, модифікуючи показники заломлення та поглинання.

Продемонстровано, як азимутальні повороти стрічок у власній площині аморфних сплавів впливають на плазмові та релаксаційні частоти, що вказує на вплив деформаційних та пружних напружень у структурній адаптації матеріалів.

Показано, що зміни в складі матеріалу, зокрема додавання Si та B, мають суттєвий вплив на оптичну поведінку аморфних сплавів, демонструючи складну взаємодію між хімічним складом та оптичними властивостями.

Уперше показано, як мікрофлуоресценції кількешарових 2D-флейків MoS_2 виявили характеристичні екситоні смуги, чия енергія розщеплення залежить від температури, підкреслюючи температурну залежність оптичних властивостей.

Установлено, що наноструктурована золота плівка значно покращує фотоелектричну продуктивність і тривалість життя нерівноважних носіїв заряду в ITO-pSi фотодетекторах, підтверджуючи ефективність поверхневих плазмонів.

Уперше виявлено, як гібридні 2D-QD плівки MoS₂-AgInS₂ демонструють підвищену fotocутливість через пасивацію інтерфейсних станів та формування вбудованих електричних полів, вказуючи на новітній підхід до покращення фотопровідних властивостей.

Продемонстровано, підсилення фотопровідності в гібридних структурах під час неперервного збудження вказує на високу мобільність фотоіндукованих носіїв заряду, відкриваючи перспективи для розробки ефективних фотодетекторів та сенсорів.

Практичне значення отриманих результатів.

Тришарові структури графен/HfO₂/Ag виявились особливо перспективними для розробки біосенсорів, демонструючи високу якість поверхневого плазмонного резонансу та покращені дисперсійні властивості. Експериментальні дані, отримані за допомогою спектроеліпсометрії та спектрорефлектометрії, підтверджують високу чутливість оптичних констант досліджуваних наноструктур до товщини та властивостей окремих шарів.

Результати дослідження відкривають перспективи для розробки нових плазмонних та оптоелектронних пристроїв з покращеними характеристиками, зокрема для створення ефективних плазмонних сенсорів Збільшення температури розплаву призводить до зниження релаксаційних частот і відповідних втрат енергії, що відкриває можливості для термічної модуляції оптичних властивостей аморфних сплавів.

Експериментальні дані демонструють, що регулювання складу у аморфних сплавах може бути використане для оптимізації оптичної провідності та інших ключових характеристик для практичного застосування.

Спектри мікроФЛ MoS_2 підкреслюють потенціал двовимірних флейків для використання в оптичних пристроях, завдяки їх здатності до температурно залежного розщеплення екситонних смуг. Наноструктуровані золоті плівки значно покращують фотоелектричне перетворення та стабільність нерівноважних носіїв заряду в ITO-pSi фотодетекторах, відкриваючи шлях для розширення терміну служби та ефективності таких пристроїв.

Розроблені гібридні 2D-QD пристрої на базі MoS_2 -AgInS₂ демонструють збільшену fotocутливість, що відкриває нові можливості для сенсорних застосувань, особливо в умовах змінної температури та світлового збудження.

Пасивація інтерфейсних станів і формування вбудованого електричного поля в гібридних структурах значно збільшують фотопровідність, що підкреслює ефективність використання композитних матеріалів у фотоелектроніці.

Особистий внесок здобувача.

Дисертація представляє собою незалежну наукову роботу, що охоплює результати персональних та колективних досліджень. У ній представлені оригінальні експериментальні дані. Основна концепція та орієнтир досліджень були висунуті науковим керівником. Вклад автора в дисертацію виявився в самостійному відборі та аналізі наукової літератури, реалізації вимірювань за методами спектральної еліпсометрії та рамановської спектроскопії. Розробка теоретичних моделей на основі принципів ефективного середовища, виконання обчислень та активна роль у тлумаченні результаті. Крім того, автор активно представляв матеріали дисертації на конференціях, а також відповідав за підготовку та публікації наукових статей і тез.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідались на таких конференціях: The SPIE Photonics Europe (м.Страсбург, Франція, 2018 р.), 21th-24th International Young Scientists Conference «Optics and High Technology Material Science» - SPO 2020-2023, (м. Київ, Україна, 2020-2023 рр.), Дванадцята Всеукраїнська наукова-практична

конференція «Технічне регулювання, метрологія, якість, інформаційні та транспортні технології» 2021, (м. Одеса, Україна, 2021 р.), 9-та Українська наукова конференція з «фізики напівпровідників», (м.Ужгород, Україна, 2023 р.), 20th International Conference on Global Research and Education, (м. Хамамацу, Японія, 2023 р.), International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), (м. Буковель, Україна, 2023 р.), XIX Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, (м. Івано-Франківськ, Україна, 2023 р.).

Публікації.

За матеріалами представлених у дисертації досліджень опубліковано 14 наукових праць, з них 2 статті. Стаття [1] опублікована в іноземному виданні, що індексується науко-метричною базою Scopus (належить до квартилю Scimago Q2), стаття [2] опублікована у виданні України, видання також індексується науко-метричною базою Scopus (належить до квартилю Scimago Q3) та 12 тез доповідей на наукових конференціях. Опублікованні статті у виданнях, віднесеному до квартилів Q2 та Q3, кожна з яких може бути прирівняна до двох публікацій (згідно п.11 «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою КМ України від 6.03.2019 р. № 167).

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається із переліку умовних скорочень, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаної літератури, що містить 205 найменувань на 23 сторінках та додаток. Дисертаційна робота містить 65 рисунків та 11 таблиць, загальний обсяг її складає 192 сторінки.

Розділ 1. Огляд літератури

1.1 Особливості оптичного поглинання шаруватих структур на основі благородних металів і міді з плазмонним збудженням.

Структури благородних металів привертають великий інтерес завдяки своїм унікальним властивостям, включаючи значне посилення оптичного поля, що призводить до сильного розсіювання і поглинання світла [15,16].

Одним з представників благородних металів є золото (Au), що має сильну залежність локалізованого плазмонного резонансу від розміру, цим самим зацікавлює для використання як у біомедицині, так і для каталізу та електроніки. Цей метал є одним з найкращих оптичних відбивачів у інфрачервоній області електромагнітного спектру [17,18]. Крім того, Au можна легко покривати діелектричними матеріалами, щоб захистити метал від ерозії внаслідок фотокаталізу хімічних реакцій і забезпечити ширший діапазон енергій поглинання для накопичення сонячного світла [19].

Для іншого представника цієї групи металів – срібла (Ag) – важливою властивістю є його електропровідність і хімічна стабільність. Саме завдяки цим характеристикам Ag є поширеним матеріалом для виготовлення високоякісних відбивачів електромагнітного випромінювання у видимому діапазоні [19-21].

В роботі [22] автори, повідомили про феромагнетизм в Ag і пов'язали його з поверхневими атомами на Ag, відсоткова концентрація яких збільшується зі зменшенням розміру частинок. На додаток до широкого виготовлення наночастинок (НЧ), нанорозмірні плівки Ag були вирощені з використанням молекулярно-променевої епітаксії для поліпшення недостатньо розвиненої області плазмоніки [23], де оптичне збудження призводить до колективного коливання електронної плазми в металі.

Будучи найпоширенішим і найдешевшим з благородних і дорогоцінних металів, з відмінною електро- і теплопровідністю, мідь (Cu) широко використовується для

передачі електроенергії. Однак, через реакційну здатність міді до взаємодії з киснем, водою та іншими хімічними речовинами, синтез НЧ міді вимагає спеціальних процедур [24-27].

Вважається, що благородні метали є чудовими кандидатами для плазмонних застосувань. Останніми роками поверхневі плазмони (ПП), як локалізовані, так і ті, що поширюються, здобувають дедалі більше визнання завдяки своїй здатності створювати субхвильову електромагнітну локалізацію, посилені локальні поля, переносити фотогенеровані гарячі носії та фототермічне нагрівання. Ці властивості дозволили створити нові технології, такі як плазмонний каталіз, фотохімія, керована поверхневими плазмонами, спектроскопія з поверхневим підсиленням, фототермічна терапія, фотонні інтегральні схеми, біо- та екологічне зондування, нелінійна оптика, фотоелектрика та інші [28,29]. Ці дослідження сприяють розширенню меж оптичних технологій і пошуку нових рішень для складних завдань сучасної науки та техніки.

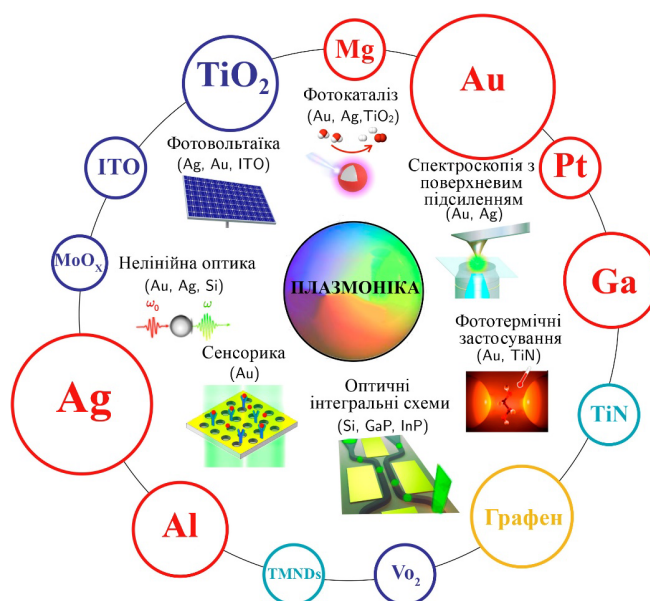


Рисунок 1.1 Основні застосування плазмоніки разом з найпоширенішими плазмонними матеріалами [30].

Плазмони виникають внаслідок взаємодії коливань електронної густини з електромагнітними полями, що їх збуджують. Існує два типи плазмонних коливань і відповідні типи плазмонних мод: (1) локалізовані поверхневі плазмони (ЛПП, збуджуються на частинках металу) і (2) поляритони поверхневих плазмонів (ППП,

збуджуються на межі поділу метал/діелектрик). Поля, спричинені поверхневими плазмонами, експоненціально затухають від межі поділу, що дозволяє локалізувати електромагнітну енергію в масштабах, менших за довжину хвилі. Відповідно, електромагнітні ефекти, спричинені цими полями, виникають у субхвильовій області поблизу поверхонь, а саме в нанометровому діапазоні [31].

Для дослідження дисперсійних характеристик плазмонного резонансу можна почати з оптичних характеристик металів і отримати формулу дисперсії плазмонного резонансу на межі поділу діелектрик-метал, розв'язавши рівняння Максвелла. На рис. 1.2(а) показана класична двовимірна (xz-площина) модель, що включає ізотропні середовища ($z > 0$) і метал ($z < 0$) з діелектричною проникністю ϵ_1 та ϵ_2 .

Діелектрична проникність металу в загальному випадку складається з від'ємної дійсної частини ϵ_r та додатної уявної частини ϵ_i та позначається як $\epsilon_2 = \epsilon_r + i\epsilon_i$. Оскільки доведено, що ППП може збуджуватися тільки світлом з поперечною магнітною (ПМ) поляризацією, розподіл електромагнітного (ЕМ) поля в діелектричній та металевій зонах показано наступним чином [32]:

$$H_1(x, z, t) = (0, A, 0) \exp(ik_{1x}x - k_{1z}z - i\omega t)$$

$$E_1(x, z, t) = \frac{iA}{\omega\epsilon_0\epsilon_1} (k_{1z}, 0, ik_{1x}) \exp(ik_{1x}x - k_{1z}z - i\omega t) \quad (z > 0) \quad (1.1)$$

$$H_2(x, z, t) = (0, B, 0) \exp(ik_{2x}x - k_{2z}z - i\omega t)$$

$$E_2(x, z, t) = \frac{iA}{\omega\epsilon_0\epsilon_2} (k_{2z}, 0, ik_{2x}) \exp(ik_{2x}x - k_{2z}z - i\omega t) \quad (z < 0) \quad (1.2)$$

де H_1 і E_1 (H_2 і E_2) - компоненти магнітного поля і електричного поля в діелектрику (металі) відповідно, t - час поширення ЕМ хвилі в діелектрику (металі), ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму, ω - кутова частота падаючого лазерного випромінювання, A і B - константи. Компоненти хвильового вектора ЕМ хвиль паралельно і перпендикулярно до межі поділу в діелектричній (металевій) області

відповідно представлені k_{1x} і k_{1z} (k_{2x} і k_{2z}), де $k_{1z} = \sqrt{k_{1x}^2 - \varepsilon_1 k^2}$ ($k_{2z} = \sqrt{k_{2x}^2 - \varepsilon_2 k^2}$, $k = \omega/c$ - хвильові вектори вільного простору, а c - швидкість світла у вакуумі). Враховуючи, що компоненти H_y і E_x на межі поділу діелектрик-метал є неперервно змінними, можна отримати наступні рівняння [33]:

$$A = B$$

$$k_{1x} = k_{2x} = k_{SPP} \quad (1.3)$$

$$A k_{1z} / \varepsilon_1 = -B k_{2z} / \varepsilon_2$$

де k_{SPP} - хвильовий вектор ППП. Функціональний зв'язок між k_{1z} і k_{2z} можна отримати з рівняння (1.3) при збудженні ПМ моди:

$$k_{1z} / \varepsilon_1 = -k_{2z} / \varepsilon_2 \quad (1.4)$$

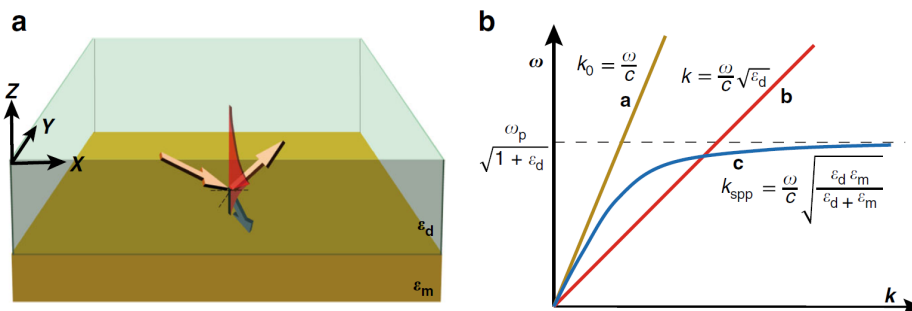


Рисунок 1.2 (а) Схема ППП, збуджених на межі поділу середовище-метал (б) Дисперсійна крива хвилі ППП, k_{SPP} і k - хвильовий вектор ППП і вільного простору, відповідно [34].

Підставляючи рівняння (1.4) в рівняння (1.3), можна отримати дисперсійне співвідношення для ППП, збуджених на межі поділу діелектрик-метал як:

$$k_{SPP} = k \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \quad (1.5)$$

На рис. 1.2(б) бачимо, що дисперсійна крива ППП має нелінійну характеристику. Для заданої частоти хвильовий вектор ППП (k_{SPP}) завжди більший за хвильовий вектор падаючого світла у вільному просторі, що спричиняє неузгодженість хвильових векторів падаючого світла і ППП. Тому ППП ніколи не може бути безпосередньо збуджений падаючим світлом, поки хвильовий вектор падаючого світла не буде скомпенсований спеціальними методами.

Оскільки ППП є швидкоплинним станом, його ЕМ складова поля, перпендикулярна до межі поділу, експоненціально затухає зі збільшенням відстані в діелектрику (металі). Коли a спадає до $1/e$ від початкового значення, відстань називається товщиною проникнення і позначається як $\delta_1(\delta_2)$:

$$\delta_{1,2} = \frac{1}{k} \left| \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{-\varepsilon_{1,2}^2} \right|^{1/2}$$

Діелектричні втрати металу визначаються уявною частиною діелектричної проникності, енергія хвилі ППП спадає експоненціально, коли вона поширюється горизонтально вздовж межі поділу діелектрик-метал. Коли енергія спадає до $1/e$ від початкового значення, відстань поширення називається довжиною хвилі, яку можна виразити як

$$L_{SPP} = \frac{1}{2lmk_{SPP}} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_r^2}{\varepsilon_1}$$

Окрім напівнескінченної межі поділу середовище-метал, ППП може також збуджуватися і поширюватися в багатошарових структурах і демонструвати різні дисперсійні співвідношення. У багатошарових структурах, що складаються з провідних і діелектричних плівок, що чергуються, оскільки кожна межа поділу може підтримувати зв'язані ППП, вони будуть взаємодіяти один з одним і утворювати зв'язаний режим, як тільки відстань між сусідніми межами поділу стане близькою до довжини розпаду або меншою за неї.

Крім чистих металів, для плазмових застосувань широко розглядають леговані метали. Легування різних благородних металів може бути використане для відповідного налаштування довжини хвилі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Наприклад, наночастинки сплаву $Au_xAg_{(1-x)}$ демонструють ППР у широкому діапазоні УФ-спектрів, а довжина хвилі ППР демонструє червоне зміщення при збільшенні розміру частинок. Наночастинки сплаву $Au_xAg_{(1-x)}$ з різною мольною часткою демонструють лише одне плазмонне поглинання і подібну плазмонну силу, як композитне золото і срібло. Плазмонна смуга лінійно зміщується в синій

бік зі збільшенням мольної частки срібла. Іншим важливим аспектом є використання геометричної морфології металевих наночастинок і наноструктур, яка широко досліджується з метою формування плазмонних властивостей і маніпулювання ними. На Рисунку 1.3 представлені результати розрахунків спектрів випромінювання, поглинання і розсіювання для наночастинок Ag з різноманітними геометричними формами (наприклад, сфера, куб, тетраедр і октаедр) і топологіями (наприклад, суцільні, порожнисті і ядро-оболонка). Це чудовий приклад, що демонструє сильний зв'язок між плазмонними властивостями і морфологією металевих наночастинок [33,35].

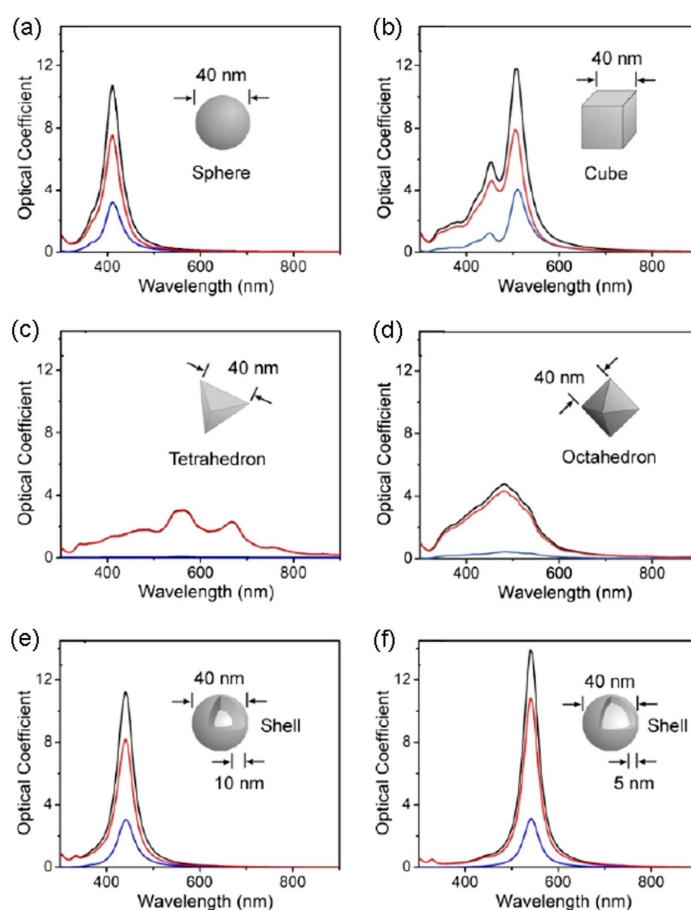


Рисунок 1.3 Розраховані УФ-спектри поглинання (чорний), поглинання (червоний) та розсіювання (синій) наноструктур срібла у воді за теорією Мі. Ізотропна сфера (а) ізотропна сфера (а). Анізотропні куби (b), тетраедри (b) і октаедри (d), порожнисті (e) і більш тонкі оболонки (f) [36].

Для підвищення функціональності та ППР на структури в основі, яких благородні метали або мідь наносять верхній шар.

Наприклад автори роботи [37] представили дослідження магнітоплазмонних властивостей мультишарів NiFe-Ag(Au,Cu), показавши, як зв'язок між вхідною електромагнітною хвилею та плазмонними коливаннями в благородних металах змінюється в залежності від товщини феромагнітного шару NiFe у зовнішньому магнітному полі.

В роботі [38] авторами розроблено та з модельовано ППР оптичного волокна на основі тонкого шару Ag, Cu та Ag - Cu -MoO₃. Метали у вигляді комбінацій Ag, Cu та Ag-Cu-MoO₃ можуть забезпечувати пік ППР і давати значний ефект, як сенсори формальдегіду.

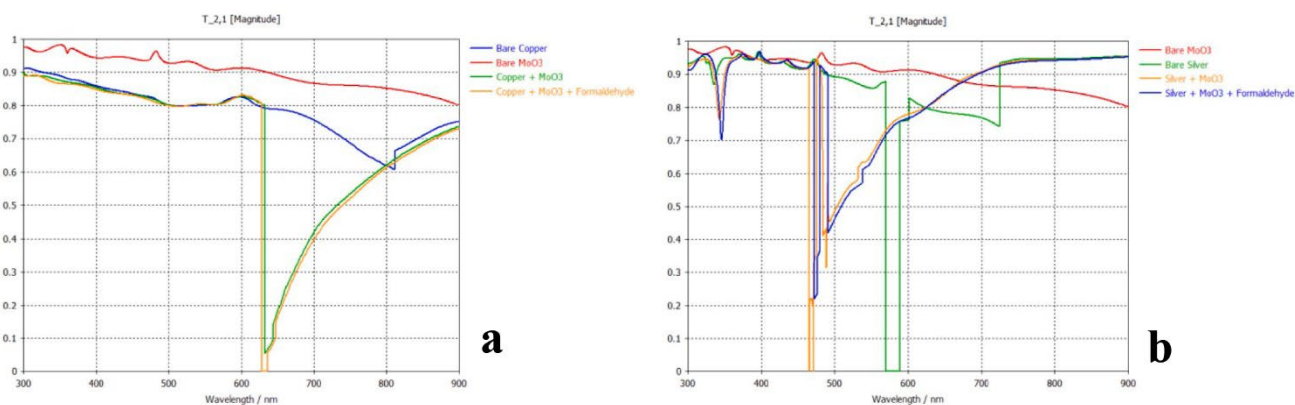


Рисунок 1.4 Графіки залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для (а) Cu, MoO₃ та Cu/MoO₃ з формальдегідом (б) Ag, MoO₃ та Ag/MoO₃ з формальдегідом [38].

Металеве срібло показує найвищу чутливість, а мідь - найвище відношення сигнал/шум (SNR), причому обидва сенсори були протестовані з 20% концентрацією формальдегіду. Безперечною перевагою поверхневого плазмонного резонансного датчика є те, що бічний полірований волоконний датчик є відносно простим за конструкцією і низькою вартістю, що робить його привабливим для зондування в біохімічній галузі.

У роботі [39] автори досліджують покращення біосенсорики на основі ППР за допомогою шаруватих матеріалів, таких як графен. Вони демонструють, що графен та інші шаруваті матеріали можуть значно підвищити чутливість біосенсорів на

основі плазмонного резонансу при використанні в якості захисних і функціональних шарів на таких металах, як мідь.

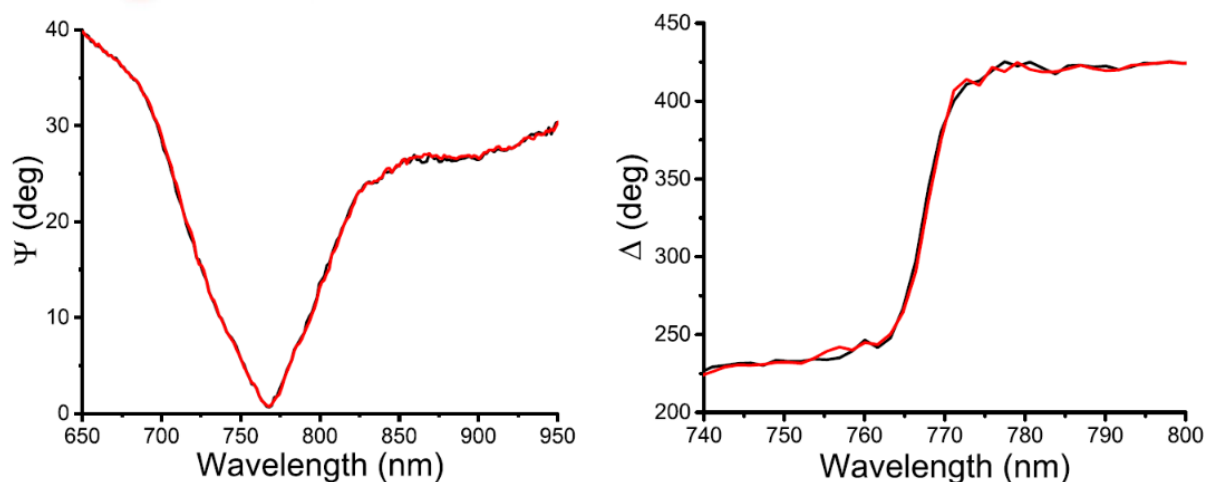


Рисунок 1.5 Мідний біосенсор SPR, захищений графеном. Стабільність SPR в буферному розчині: Зміна еліпсометричних параметрів (амплітуда ψ і фаза Δ) електромагнітного резонансу міді після відкачування буферного розчину протягом 15 хвилин (чорна і червона криві) [39].

Дослідження показує, що графен захищає хімічно активні металеві поверхні від корозії та зберігає плазмонні властивості при біофункціоналізації. Цей захист дозволяє використовувати ширший спектр металів для біосенсорики ППР і покращує чутливість на кілька порядків.

У роботі [40] автори зосереджують увагу на нелінійних оптичних властивостях наночастинок золота в полімерній матриці. Оптична нелінійність третього порядку посилюється в короткохвильовій смузі поверхневого плазмонного поглинання наночастинок золота, вбудованих у полімерні напівпровідникові плівки. Посилення нелінійних коефіцієнтів третього порядку відбувається в спектральних областях з великими значеннями діелектричної проникності та показника заломлення. Чисельні розв'язки рівнянь Максвелла для цих наночастинок підтверджують однорідний характер спектрального розширення смуги поглинання плазмонів і придатність теоретичного підходу, згідно з яким спектральні властивості поверхневих плазмонів можна розглядати в рамках моделі осцилятора з гармонічним затуханням.

У [41] автори зосередилися на максимізації ефективності плазмонних сенсорів шляхом оптимізації метало-діелектричних гетероструктур; вони провели експериментальні вимірювання еліпсометричних параметрів і визначили коефіцієнти внутрішнього відбиття для гібридних структур, які складаються з тонких плівок золота, срібла або міді, що були захищені діелектричними шарами HfO_2 або MgF_2 . Дані результати демонструють можливості цих оптимізованих гетероструктур метал-діелектрик для підвищення ефективності та чутливості плазмонних сенсорів.

В роботі [42] представлено комплексне дослідження підвищення чутливості ППР за допомогою інтеграції гібридних гетероструктур метал-діелектрик-графен. Дослідження показує, що гетероструктури, які складаються з діелектриків, таких як Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 та Si_3N_4 , і металів Cu та Ag , значно покращують можливості біосенсорики на основі ППР. Включення графенових шарів в ці структури підвищує чутливість відгуку ППР до змін показника заломлення навколишнього середовища. Крім того, показано, що коли благородні метали покриваються високоіндексними діелектричними/графеновими гетероструктурами, додавання шарів діелектрика або графена зменшує ширину кривих відбиття плазмонного резонансу. Це також призводить до непередбачуваної зміни спектрального положення плазмонного резонансу на синій. Автори припускають, що стаціонарні поверхневі диполі, які генерують сильне електричне поле, що сконцентроване в тонкому верхньому шарі діелектрика/графена, відповідальні за спостережуваний синій зсув і значне посилення чутливості ППР.

В роботі [43] представляють комплексне дослідження з підвищення оптичного поглинання моношарового графену в ближньому інфрачервоному діапазоні. Дослідження в першу чергу зосереджене на інтеграції графену з періодичними металевими структурами для використання магнітних дипольних резонансів і ефектів магнітного зв'язку, які є ключовими в області плазмоніки.

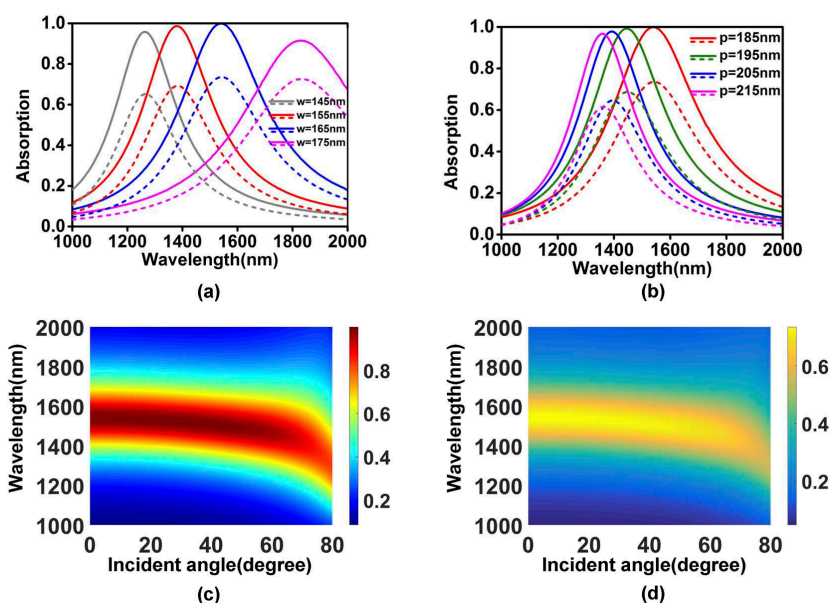


Рисунок 1.6 Спектри поглинання як залежності (а) від ширини ґратки (б) від періодичності структури. Спектри поглинання (с) загальної структури і (д) графену як функції довжини хвилі і кута падіння для поляризації ПМ [43].

Отже, нанесення верхнього шару з різних матеріалів на структури на основі благородних металів і міді є ефективним стратегічним підходом для покращення їхніх ППР-властивостей. Відповідний додатковий шар покращує хімічну стабільність, модифікує електронні взаємодії та адаптує локальний показник заломлення, що має значення для оптимізації застосувань на основі ППР.

1.2 Аналіз оптичних характеристик шаруватих структур при розрахунках в наближенні Таунца та ефективного суцільного середовища.

Дослідження оптичних властивостей багатошарових структур є ключовим у розробці новітніх матеріалів і технологій. Дані властивості важливі для подальшого застосування у фотоніці, оптоелектроніці та енергетиці, дозволяючи проектувати матеріали з індивідуальними оптичними властивостями, відкриваючи шлях для новаторських інновацій у різних областях [44-48].

Для розрахунку багатошарових структур існує декілька підходів та методів один з них, модель Таунца-Лоренца є цінним інструментом в оптиці для характеристики оптичних властивостей шаруватих структур, особливо для тих, що включають аморфні матеріали [49]. Модель Таунца-Лоренца об'єднує концепції моделі осцилятора Лоренца, яка описує, як зв'язані електрони реагують на

електромагнітне поле, та закона Таунца, який корелює коефіцієнт поглинання матеріалу з енергією фотонів поблизу краю поглинання [50]. Ця модель особливо корисна для визначення комплексного показника заломлення та діелектричної проникності матеріалів у міжсмуговій області – параметри, що дозволяють зрозуміти оптичну поведінку тонких плівок та багатошарових структур [51].

Так, авторами роботи [52] було досліджено оптичні властивості тонких комбінованих плівок на основі діоксиду титану (TiO_2) і золота (Au). Дослідження включало вивчення морфології наночастинок Au і оцінка впливу цих наночастинок на оптичні характеристики композитних плівок. Основні методи дослідження, що використали, були ультрафіолетово-видима (UV-Vis) абсорбційна спектроскопія, фотолюмінесцентна спектроскопія та еліпсометрія. Для дослідження характеристики шару Au використали модель Таунца-Лоренца у поєднанні з моделлю Друде. Ця модель допомогла зрозуміти оптичні параметри композитних плівок і продемонструвала, як оптичні властивості TiO_2 змінилися завдяки додаванню наночастинок Au.

У дослідженні [53] було вивчено здатність регулювання локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ППР) із використанням шаруватої структури трикутної форми $\text{VO}_2/\text{Au}/\text{VO}_2$. Демонстрація зворотного налаштування ППР за допомогою зовнішніх теплових стимулів передбачало фазовий перехід VO_2 , який вплинув на діелектричну проникність ближнього поля нанотрикутної структури Au. Це призвело до значних змін у оптичних властивостях масиву, включаючи зміну модуляції передачі та довжини хвиль. Під час моделювання оптичні константи VO_2 в ізоляційній фазі визначалися за допомогою моделі Таунца-Лоренца.

В роботі [54] основна увага приділяється розумінню того, як плазмонічні наночастинок підвищують ефективність напівпровідникових фотокаталізаторів при розщепленні води. Взаємодія НЧ з падаючими фотонами призводить до ППР, на який має вплив тип, розмір і форма металевих плазмонних наночастинок.

Дослідження також підкреслило роль композитів, виготовлених з напівпровідників і металів або оксидів металів, які демонструють високу швидкість генерації водню.

Автори [50] зосередились на вдосконаленні параметризації моделі Таунца-Лоренца для представлення складних діелектричних функцій у еліпсометрії оскільки модель має обмеження щодо точного представлення особливостей поглинання нижче забороненої зони в діелектриках і аморфних напівпровідниках. Запропонована розширена модель Таунца-Лоренца, що включає додаткові необмежені осцилятори Лоренца або Гаусса, дозволяє краще представити слабке поглинання, які традиційно інтерпретували як прояв хвоста Урбаха.

У роботі [55] автори розробили новий датчик ППР, що базується на круглому фотонному кристалісному волокні із шаром золота, нанесеним на його зовнішню оболонку. Конструкція датчика, яка включає циліндричні векторні моди з азимутальною поляризацією, спрямована на досягнення низьких втрат при передачі і високої чутливості. Для оцінки діелектричної проникності шару золота, критично важливого компонента датчика, було використано модель Друде-Лоренца. Модель допомогла точно визначити оптичні властивості шару золота, які є важливими для належного функціонування ППР сенсора.

Для опису шаруватих структур також використовують моделі ефективного середовища (МЕС) до яких входять моделі Лоренц-Лоренц (ЛЛ), Максвелл-Гарнета (МГ) та Бругемана [56,57]. Ці моделі є важливим інструментом в оптиці та матеріалознавстві, де різні компоненти (або шари) взаємодіють між собою.

Модель Лоренца стверджує, що макроскопічна поляризація матеріалу пропорційна локальному електричному полю, що діє на молекули, враховуючи вплив навколишнього середовища [58].

Модель Максвелла-Гарнетта – це класична теорія ефективного середовища, що використовується в оптиці для опису оптичних властивостей композитних матеріалів, особливо неоднорідних матеріалів, таких як суміш діелектриків або металів і діелектриків. Ця модель припускає, що композит складається з основного

матеріалу з невеликим включенням матеріалу [59]. Модель розраховує ефективну макроскопічну діелектричну функцію композиту на основі об'ємної частки і діелектричних функцій складових матеріалів. Ця модель застосовується для малих об'ємних часток включень і припускає, що ці включення не взаємодіють між собою електромагнітно [60].

Наприклад в роботі [61] автори дослідили точність теорії ефективного середовища Максвелла-Гарнетта у визначенні поверхневої густини наночастинок золота (AuNPs) за допомогою спектроскопії ППР, підсиленої частинками. Використовуючи теорію Максвелла-Гарнетта для швидкої обробки даних кривих відбивної здатності при виявленні наночастинок, було застосовано чисельне моделювання на основі методу скінченних елементів для оцінки відхилення результатів. Дослідження показало, що це виявлення посилюється при наявності значних перерізів розсіювання та дипольних взаємодій між AuNPs і металеву підкладкою.

У [62] автори провели теоретичний аналіз сенсора ППР, інтегрованого з періодичним масивом сферичних AuNPs. Важливим аспектом їхньої роботи було використання формули змішування Максвелла-Гарнетта для моделювання ефективної діелектричної проникності шару AuNPs.

У даній роботі [63] дослідники працювали над теоретичною розробкою волоконно-оптичних сенсорів з використанням нанопористого Al. Для розрахунку діелектричних функцій запропонованих сенсорних шарів використовували модель Максвелла-Гарнетта. Було продемонстровано, що запропонована структура сенсора приблизно в 13 разів чутливіша за звичайні волоконно-оптичні сенсори. Крім того, розглядався вплив заміни алюмінієвого наночастинок на наночастинок золота і досліджувався вплив зміни радіусу пор, товщини адсорбованого середовища і радіуса оболонки на ефективність волоконно-оптичного зонда.

Навідмінну від моделі Маквелла-Гарнетта, модель Брюггемана розглядає всі компоненти композиційного матеріалу симетрично і тому модель може бути застосована для шарів зі значною об'ємною часткою включень [64]. Модель Брюггемана особливо корисна для систем, де включення і основний матеріал мають співставні пропорції. Модель дозволяє розрахувати ефективну діелектричну проникність композиту з урахуванням діелектричних властивостей та об'ємних часток кожної складової [65].

Автори [66] розробили конструкцію датчика ППР з використанням теорії ефективного середовища Брюггемана. Цей підхід передбачав заміну металевого шару, який зазвичай використовується в ППР сенсорах, на шар, який складався із золота і матеріалу, що вимірювався.

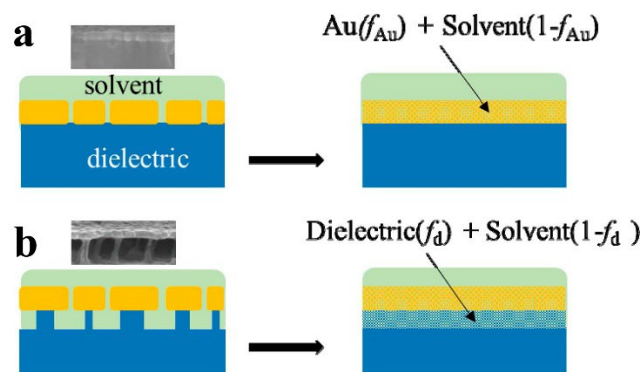


Рисунок 1.7 (а) Моделювання теорії ефективного середовища Брюггемана при нанесенні шару металу за наночастинок (б) Моделювання теорії ефективного середовища Брюггемана при нанесенні як металевого, так і нижнього випадкового діелектричного шару [66].

Таким чином, дослідження показало, що використання моделі Брюггемана дозволяє досягти більш точного виявлення змін показника заломлення та покращити ефективність роботи сенсора. Крім того, цей дослід надає основу для подальшого розвитку технологій оптичних сенсорів на основі нанокompозитних матеріалів.

У роботі [67] автори дослідили вплив легування тонких плівок MoO_3 наночастинками золота (Au) і титану (Ti) на їхні оптичні властивості, зокрема, на ППР. Вони використовували теорію ефективного середовища для теоретичного

опису взаємодії між електромагнітними хвилями і легованими тонкими плівками. Дослідження показало, що концентрації наночастинок суттєво впливає на модуляцію пропускання, а включення наночастинок Au особливо посилює сигнал ППР.

У [68] було досліджено оптичні властивості моношарів наночастинок срібла і золота на різних підкладках, зосередившись саме на ефектах ППР. Було виявлено, що дипольні взаємодії в цих моношарах впливають на ППР. Теорія ефективного середовища Брюггемана разом із теорією Маквелла-Гарнетта була використана для моделювання складної діелектричної функції наночастинок, враховуючи міжчастинкові та дипольні взаємодії між частинками та підкладкою.

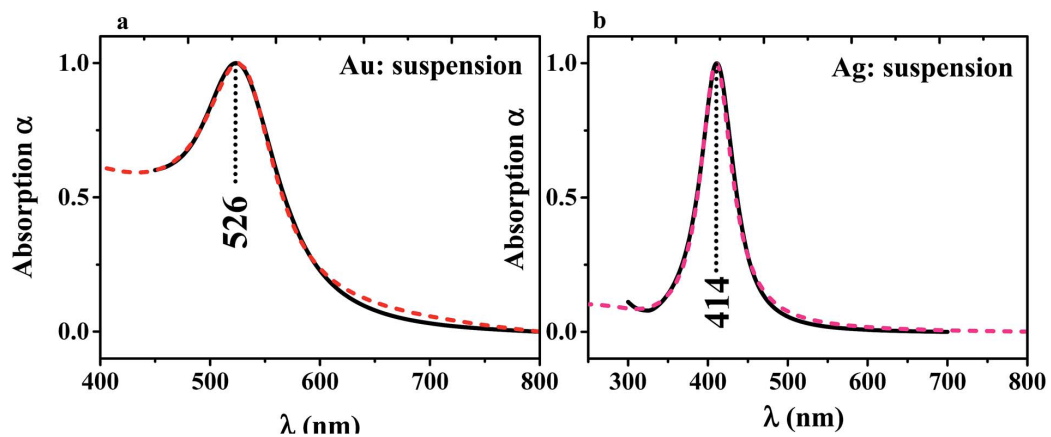


Рисунок 1.8 Розподіл наночастинок Au та Ag за моделлю Маквелла-Гарнетта. Червона пунктирна лінія - модель, чорна лінія - експеримент. (а) Суспензії Au і (б) Ag [68].

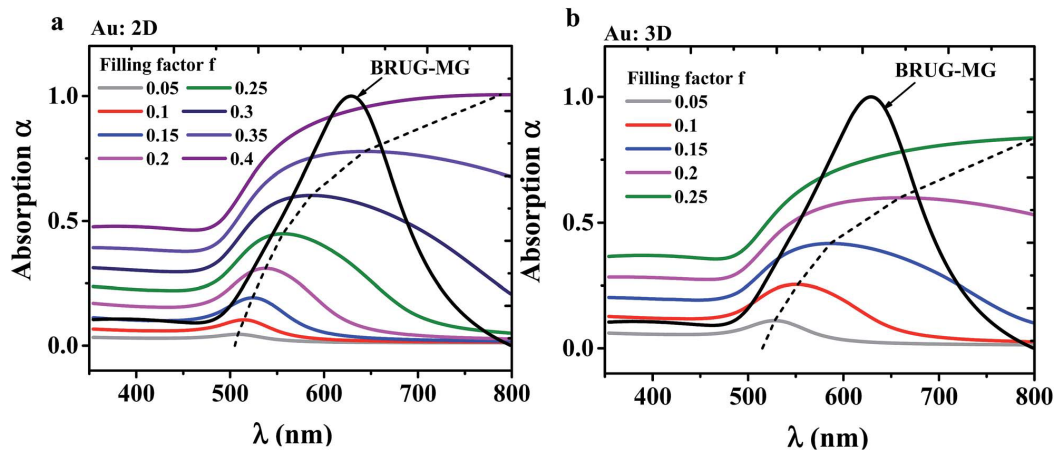


Рисунок 1.9 Спектри поглинання AuNPs, розраховані за моделлю Брюггемана для різних коефіцієнтів заповнення (а) 2D випадок і (б) 3D випадок. 2D теоретичне наближення показано чорним кольором [68].

Пунктирною лінією показано спектральне положення максимуму поверхневого плазмона. Такий підхід дозволив авторам проаналізувати вплив коефіцієнтів заповнення наночастинок і розмірності (2D проти 3D) на характеристики ППР.

В роботі [56] оцінено діелектричну проникність шару шорсткості поверхні, використовуючи різні теорії ефективного середовища.

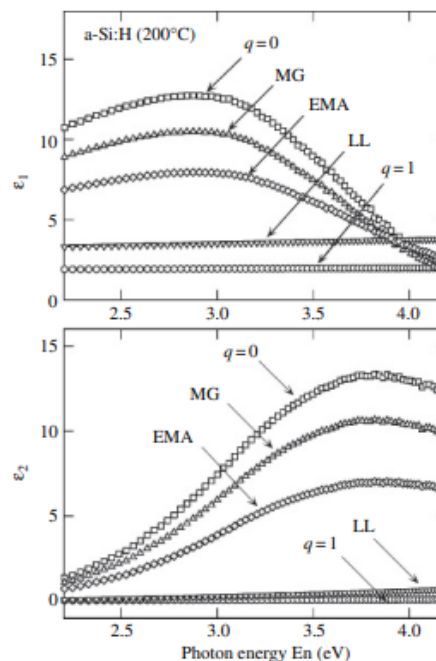


Рисунок 1.10 Діелектрична проникність для зразка Si:H (при 200°C), розрахована використовуючи різні теорії ефективного середовища [56].

У діелектричних функціях, отриманих з моделей МГ і Брюггемана, значення ϵ меншими, порівняно з об'ємним шаром. Товщина шару шорсткості поверхні,

оцінена за цими діелектричними функціями, змінюється максимум на 10 Å. Хоча діелектричні функції ЛЛ повністю відрізняються від функцій об'ємного шару, це не має значного впливу на характеристики. Модель ЕМА (Наближення ефективного середовища) забезпечує найкращу відповідність при аналізі шарів шорсткості поверхні.

1.3 Особливості оптичного поглинання в поверхневих шарах стрічок аморфних металевих сплавів на основі 3-d металів.

Аморфні металеві сплави (АМС), також відомі як металеве скло, є унікальним класом металевих матеріалів, що характеризуються некристалічною, неупорядкованою атомною структурою. На відміну від кристалічних матеріалів, у них відсутній дальній кристалографічний порядок [69-72]. Їхній склад зазвичай включає елементи із суттєво відмінними атомними радіусами, що забезпечує щільне пакування атомів та, як наслідок, малий вільний об'єм структури. Така структура надає унікальних властивостей, таких як низька усадка при охолодженні, стійкість до зносу і корозії та вища міцність порівняно з оксидним склом і керамікою [73].

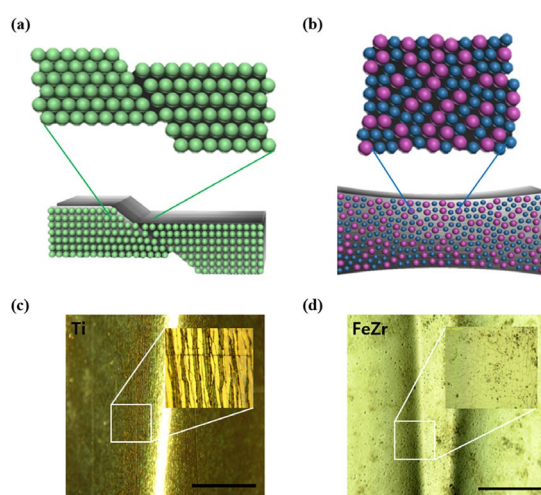


Рисунок 1.11 Порівняння аморфного та кристалічного металів. Діаграма структурної деформації під дією зовнішньої сили (a) кристалічного металу та (b) аморфного металу. Оптичні зображення тонких плівок (c) Ti і (d) FeZr під час деформації при згині (Масштаб 1 мм) [74].

Ця аморфна структура наділяє їх комбінацією бажаних оптичних, електричних, магнітних і хімічних властивостей [75]. Також встановлено, що сплави, які відповідають трьом емпіричним принципам, мають наступні особливості: (1)

високий ступінь щільного пакування атомних конфігурацій; (2) нові локальні атомні конфігурації, які повністю відрізняються від конфігурацій відповідних кристалічних фаз; і (3) далека гомогенність з притягувальною взаємодією [76]. На рис. 1.12 показано схематичну ілюстрацію їхніх структурних особливостей разом із типовими системами аморфних сплавів.

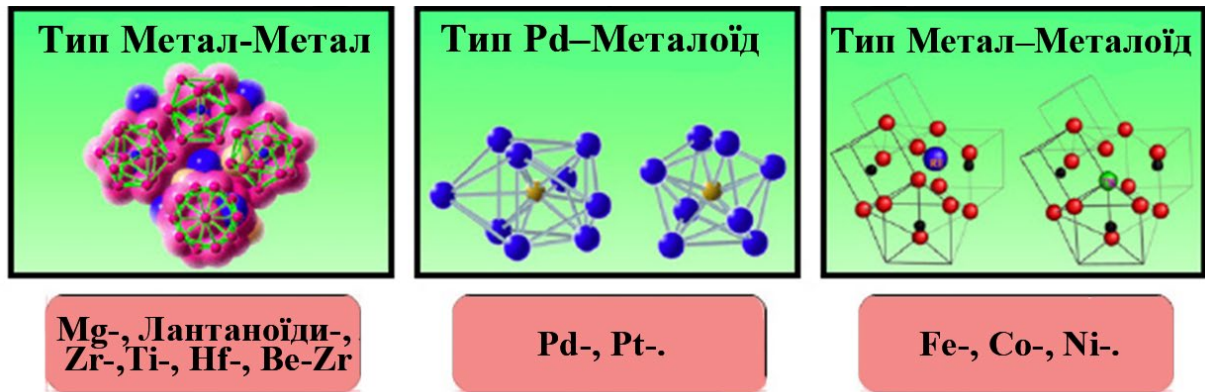


Рисунок 1.12 Схематична ілюстрація структурних особливостей аморфних сплавів типу метал-метал, Pd-металоїд та метал-металоїд [76].

Склоподібні сплави типу метал-метал, наприклад, системи Zr-Al-Ni-Cu та Zr-Be-Ti-Ni-Cu, складаються з ікосаедрично впорядкованих атомних конфігурацій. Склоподібні сплави перехідного металу-металоїду типу Pd, такі як система Pd-Cu-Ni-P, складаються з дуже щільно упакованих конфігурацій двох типів поліедрів атомних пар Pd-Cu-P і Pd-Ni-P, тоді як склоподібні сплави металоїду типу Fe-Ln-B і Fe-(Zr,Hf, Nb)-B мають сіткоподібну атомну конфігурацію, в якій викривлена тригональна призма та антипризма (призматоїд) Fe і B з'єднані між собою в режимі граневої та реберної конфігурації за допомогою атомів клейких елементів Ln та ранньо перехідних металів Zr, Hf або Nb [76-82].

Характеристики аморфних металевих сплавів визначаються особливостями їх атомної та електронної будови. Багато з них не мають простих або монокристалічних аналогів, і їх хімічний склад у великих масштабах можна змінювати неперервно, залишаючись в одній фазі. Це дозволяє отримати однорідні сплави та вивчити залежності їхніх властивостей від концентрації і температури. Теоретичні дослідження електронної структури аморфних сплавів відіграють ключову роль у розумінні характеру хімічної взаємодії компонентів сплаву та визначенні електричних, оптичних, магнітних та інших їх властивостей.

Однак застосування теоретичних методів для дослідження електронної структури аморфних металевих сплавів обмежено внаслідок відсутності трансляційної симетрії. Наприклад, зонні методи, які дозволяють детально вивчити електронну структуру кристалічних твердих тіл, не можна ефективно використовувати для розрахунків електронної структури аморфних металевих сплавів [83].

У роботі [84], досліджували оптичні властивості аморфних тонких плівок оксиду індію галію цинку (a-IGZO), оброблених високоенергетичним електронно-променевим опроміненням. Вони виявили, що опромінення пучком електронів, прискорених високою напругою, при збільшенні тривалості обробки підвищує провідність плівок завдяки значному зростанню концентрації носіїв заряду. Фотолюмінісцентний аналіз виявив генерацію дефектних станів, які, можливо, діють як донори електронів, при збільшенні часу обробки. Помітним результатом стало збільшення оптичної ширини забороненої зони плівок. Така зміна оптичної ширини забороненої зони свідчить про зміну оптичних властивостей плівок внаслідок електронно-променевої обробки. Крім того, бомбардування високоенергетичними електронами призвело до ущільнення плівки.

У дослідженні [85] дослідили як обробка дейтерієвою плазмою впливає на оптичні властивості аморфних сплавів на основі цирконію. Результати показали збільшення інтенсивності поглинання в спектрах оптичної провідності після бомбардування дейтерієвою плазмою, що свідчить про зміни в електронних властивостях приповерхневого шару і його розпилення. Не було виявлено оптичної анізотропії в зразках ні до, ні після обробки, що характерно для аморфних структур приповерхневого шару. Автори дослідження дійшли висновку, що така плазмова обробка суттєво змінює оптичні властивості аморфних сплавів, впливаючи на їх застосування, наприклад, у якості дзеркальних поверхонь у різних технологічних і промислових контекстах.

У роботі [86], дослідники вивчали оптичні властивості тонких плівок аморфного оксиду індію-цинку-олова (a-IZTO), зосередившись на взаємозв'язку між

локальною структурою та електричними властивостями, використовуючи розширені спектри тонкої структури поглинання рентгенівських променів та спектри втрат енергії електронів на відбитті. Було виявлено, що на величину забороненої зони плівок a-IZTO суттєво впливає співвідношення складу In/Zn/Sn, що вказує на сильний зв'язок між хімічним складом і оптичними властивостями. Вивили, що в області видимого світла всі плівки a-IZTO мають коефіцієнт пропускання приблизно 87%, що підкреслює їхню високу прозорість. Дослідження також показало, що на рухливість електронів у тонких плівках a-IZTO значною мірою впливає співвідношення складу Sn/Zn, а не вміст In. Крім того, важливим висновком стало те, що менша відстань розділення цинк-цинк у плівках призводить до більшої рухливості електронів.

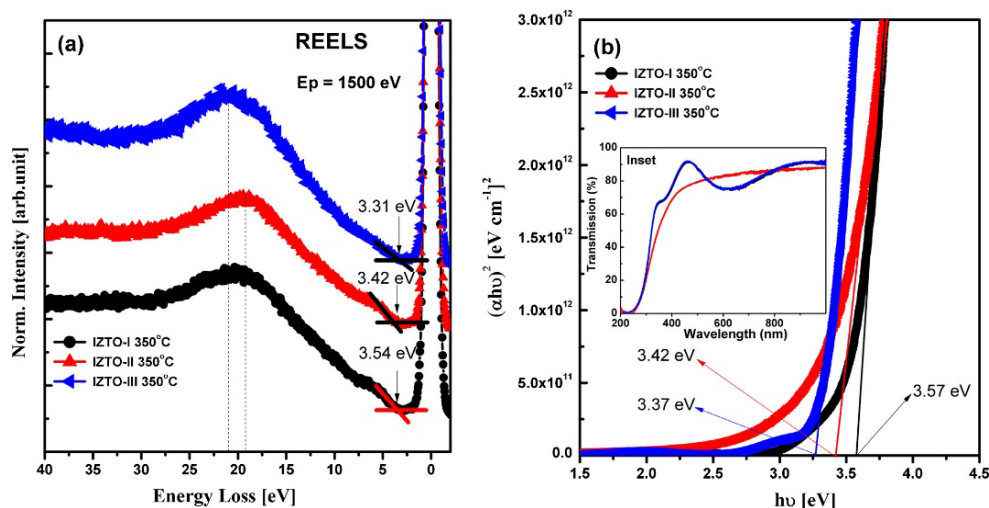


Рисунок 1.13 (а) Спектри втрат енергії відбитих електронів з первинною енергією 1.5 кеВ і (б) графіку залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ для плівок IZTO-I товщиною ~ 250 nm; IZTO-II товщиною ~ 35 nm, і IZTO-III товщиною ~ 250 nm [86].

У роботі [87] було використано метод хімічного осадження з газової фази, посиленої плазмою, для дослідження структурних та оптичних властивості тонких плівок аморфного гідрогенізованого карбонітриду кремнію (a-Si:C:N:H). Основним результатом було те, що плівки стають більш аморфними та неорганічними зі збільшенням потужності радіочастотної плазми, про що свідчать зміни в ІЧ-спектрах. Крім того, за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням було оцінено включення кисню в шари через атмосферний вплив. Оптичні властивості плівок характеризували за краєм поглинання для міжсмугових переходів.

Робота, описана в [88] присвячена дослідженню оптичних властивостей плазмонних стекел. Ці матеріали є композитними структурами, що містять металеві включення в діелектричному середовищі. У дослідженні в основному використовувалися Т-матричні розрахунки для різних конфігурацій цих плазмонних стекел, таких як одновимірні (1D), двовимірні (2D) і тривимірні (3D) компонування. До ключових результатів цього дослідження належить спостереження, що положення плазмонного резонансу в цих стеклах коливається, як функція відстані між частинками. Це коливання призводить до синього і червоного зсуву до 0,3 еВ у видимому діапазоні порівняно з поверхневим плазмоном окремої частинки. Дослідники також відзначили значні зміни в оптичних перерізах цих матеріалів залежно від їхньої розмірності, густини частинок, поляризації та напрямку освітлення. Наприклад, за певних умов оптичний відгук цих матеріалів демонстрував осциляції 0,2 еВ і більше, або значне червоне зміщення до 0,4 еВ при мінімальних осциляціях.

Для розрахунку оптичних властивостей аморфних металів застосовують, модель Друде – це класична модель, що пояснює електричні та теплові властивості металів. Вона базується на кінетичній теорії газів, яка застосовується до середовища електронів, що рухаються у фіксованому тлі іонів[89-91]. Модель Друде припускає, що метали містять велику кількість вільних електронів, які рухаються крізь решітку позитивно заряджених іонів. Електрони розглядаються як вільні частинки між зіткненнями, а їхні взаємодії з іонами розглядаються як миттєві, пружні зіткнення. Довгохвильовими взаємодіями між електронами та іонами нехтують [92,93].

Оригінальна модель Друде була розширена і модифікована моделями Друде-Лоренца і Друде-Зоммерфельда, щоб включити додаткові фактори, такі як природа електронної хвилі і статистику Фермі-Дірака [94,95], а також дану модель використовують для оцінювання плазмової і релаксаційних частот носіїв заряду в скін-шарі стрічок, так автори роботи [96], моделлю Друде детально проаналізовано для розуміння спектральних особливостей оптичних функцій у різних матеріалах. Цей аналіз включає дослідження таких параметрів, як плазмова частота, частота

транспортної релаксації та діелектрична проникність, що зумовлена високоенергетичними електронними переходами.

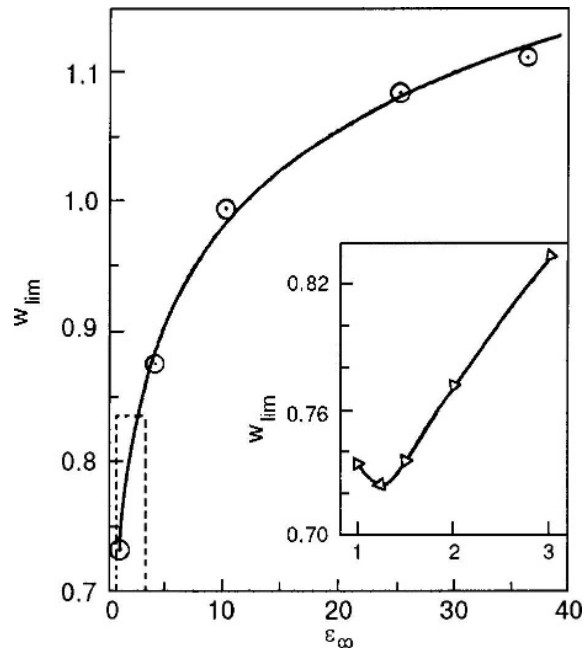


Рисунок 1.14 Залежність ϵ_{∞} від граничного значення плазмової частоти для існування краю відбиття плазми [96]

Робота спрощує аналіз даних щодо оптичного відбиття та характеристичні втрати енергії електронів у цих матеріалах, а також визначає параметри електронів провідності в конкретних матеріалах, таких як алюміній та U_2Zn_{17} . Дослідження демонструє корисність моделі Друде у сучасному матеріалознавстві, дозволяючи інтерпретувати складні оптичні властивості в широкому спектрі провідних матеріалів.

У дослідженні [97] було застосовано різні методи обробки для модифікації атомної та електронної структури поверхневих шарів цих матеріалів, зокрема для аморфних сплавів Fe-Cr-V та полікристалічних сплавів Al-Si. Вплив лазерного опромінення на оптичні властивості цих матеріалів досліджували за допомогою спектроеліпсометрії. Лазерна обробка значно змінила оптичну провідність поверхневих шарів, що свідчить про зміни в їхній структурі. Крім того, на поверхнях Mo і Ti було застосовано іонно-плазмову обробку змішаним пучком іонів Ti^+ і C^+ . Це змінило їхні оптичні властивості в інфрачервоній області спектра. Зміни спектральної залежності оптичної провідності зразка Ti від Друде до Кавее-

Мотта є особливо помітними; це свідчить про те, що титан має більшу неупорядкованість порівняно з Мо.

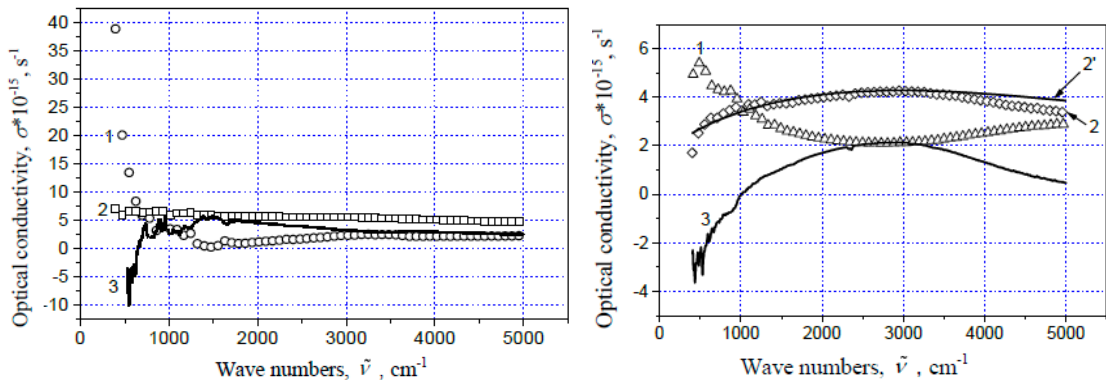


Рисунок 1.15 Спектр оптичної провідності поверхні полікристалічного Мо до опромінення (крива 1), після опромінення змішаним пучком іонів Ti^+ і C^+ (крива 2) та різниця попередніх графіків (крива 3) в ІЧ-діапазоні. Спектр оптичної провідності поверхні полікристалічного Ті до опромінення (крива 1), після опромінення змішаним пучком іонів Ti^+ і C^+ (крива 2), різниця попередніх графіків (крива 3) в ІЧ-діапазоні. Крива 2 є результатом розрахунку оптичної провідності в наближенні співвідношення Кавее-Мотта (2) [97].

У дослідженні [98] метою дослідження було оцінити оптичні властивості перехідних металів (Cr, W, Ti, Fe, Au, і Ni) під впливом надшвидкого світла. Це включало моделювання перехідного електронного відгуку цих металів при інтенсивному фотозбудженні, що має вирішальне значення для розуміння взаємодії лазер з поверхнею і експериментів з лазерної обробки. Для опису діелектричної проникності цих металів дослідники використовували модель Друде-Лоренца, яка поєднує модель Друде для внесків вільних електронів (внутрішньо-зонні переходи) і модель Лоренца для внесків зв'язаних електронів (міжзонні переходи). Модель Друде виявилась особливо корисною для представлення діелектричної проникності, пов'язаної з вільними електронами, яка є важливою для металів в умовах електрон-фононної нерівноваги, спричиненої лазерним опроміненням.

У роботі, представлений в [99] розширена версія теорії Друде була використана для моделювання оптичних спектрів реактивно розпиленних тонких плівок $\text{ZnO}:\text{Al}$. Дослідники підвищили точність моделі Друде, включивши аналітичний вираз, який враховує частотно-залежне затухання. Цей підхід уможливив точне моделювання оптичних спектрів з низькими обчислювальними зусиллями, що полегшило визначення надійних значень частоти плазми. Порівнюючи ці результати з

вимірюваннями Холла, було отримано ефективну масу вільних носіїв у зоні провідності як функцію концентрації носіїв, що виявило непараболічність зони провідності при високих рівнях легування. Крім того, дослідження дало уявлення про взаємозв'язок між оптичними та електричними властивостями матеріалів.

У роботі [100] автори запропонували розширену модель Друде для пояснення оптичної нелінійності в епсилон-близьких до нуля матеріалах, таких як оксид індію та олова. Вони включили зважену ефективну масу, яка враховує розподіл електронів у непараболічній зоні провідності. Ця модель дозволила їм інтерпретувати причину нелінійності і встановити функціональну залежність між показником заломлення і довжиною хвилі. Дослідження висвітлило вплив непараболічної зони та температурно-залежної рухливості на оптичну нелінійність, спричинену внутрішньо-зовнішніми переходами.

У роботі [101] вивчалися оптичні властивості аморфних металевих сплавів, зокрема, на основі кобальту. Дослідження фокусувалося на відхиленнях оптичних характеристик від прогнозів моделі Друде у далекому інфрачервоному діапазоні. Автори запропонували модифіковані математичні моделі, які враховували локалізовані електронні стани та їх вплив на оптичні характеристики. Також вони аналізували вплив термічних обробок на параметри шорсткості поверхні сплавів та оптичну провідність.

Спостереження в роботі [102] підкреслили необхідність врахування зсувів осциляторів у нерівноважній моделі Друде-Лоренца, як це показано на рисунку 1.14 – різні внески осциляторів у діелектричну проникність як функцію рівня збудження. Загальна тенденція полягала в тому, що відносні внески осцилятора вищих порядків вирівнюються і стають майже незначними при високих значеннях температури. Більше того, центральна частота першого осцилятора зміщується в бік низької енергії, що вказує на поступову міжсезонну конверсію. Лінійна екстраполяція коефіцієнтів підгонки можлива для «гарячих» температур, що охоплюють експериментальний діапазон 5000 - 50 000 К (згідно з тестами). У цьому випадку модель Друде-Лоренца може стати ефективним інструментом для опису оптичного відгуку фотозбудження перехідних металів.

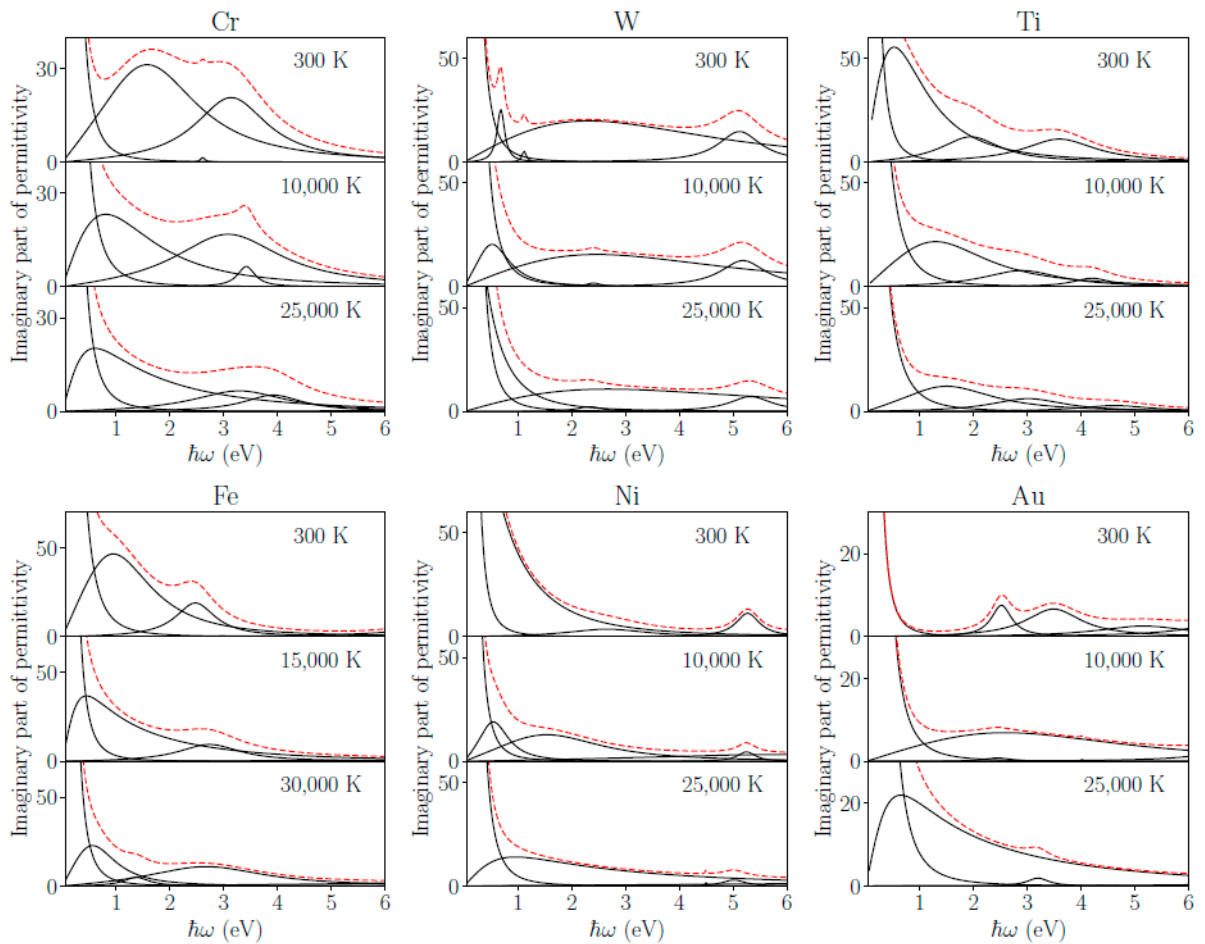


Рисунок 1.16 Уявна частина діелектричної проникності (пунктирна лінія) та внески кожного компонента моделі Друде-Лоренца (суцільна лінія) при різних температурах електронів для шести перехідних металів. Компонент Друде (осцилятор 0-го порядку) досягає максимуму на нульовій частоті, далі йдуть Лоренціани, які описують осцилятори 1-го, 2-го, 3-го і 4-го порядку, причому вищий порядок відповідає вищій центральній частоті. Осцилятор 4-го порядку з'являється тільки для W, для інших металів він знаходиться за межами показаного діапазону частот [102].

1.4 Структурні та оптоелектронні властивості MoS₂ і його гібридних структур.

Дисульфід молібдену (MoS₂) належить до найбільш досліджуваних представників двовимірних дихалькогенідів перехідних металів (2D-TMDC) завдяки поєднанню унікальних оптичних і транспортних властивостей з відмінною механічною та хімічною стійкістю, біосумісністю та порівняно низькою вартістю виробництва [103]. MoS₂ характеризується унікальною шаруватою структурою, де атомні шари з конфігурацією S-Mo-S утримуються слабкими ван-дер-ваальсовими взаємодіями. Ця структурна особливість дозволяє здійснювати механічне розщеплення матеріалу до

окремих моношарів, що забезпечує доступ до унікальних властивостей, притаманних двовимірним системам [104].

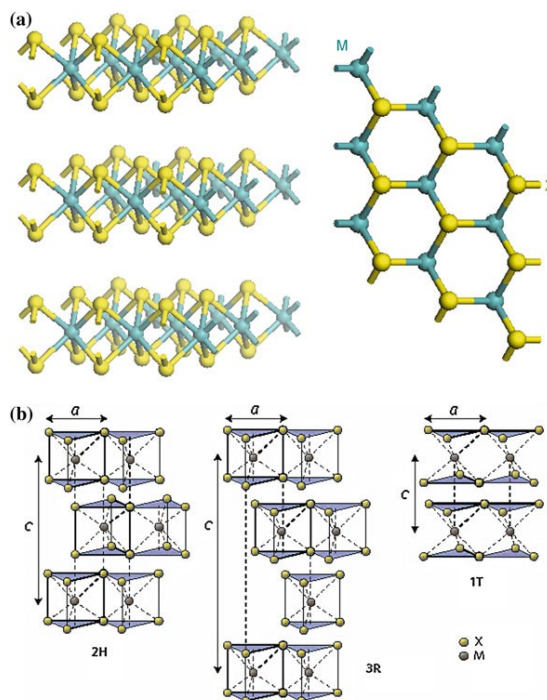


Рисунок 1.17 а) Тривимірне схематичне зображення та вид зверху типової структури MX_2 , де атоми халькогену (X) позначено жовтим кольором, а атоми металу (M) — сірим. б) Схематичне зображення структурних політипів: 2H (гексагональна симетрія, два шари на елементарну комірку, тригонально-призматична координація), 3R (ромбодрічна симетрія, три шари на елементарну комірку, тригонально-призматична координація) та 1T (тетрагональна симетрія, один шар на елементарну комірку, октаедрична координація) [105].

При зменшенні товщини моношару в MoS_2 відбувається зміна типу випромінювання з непрямого на прямий. Сильне квантове обмеження та мала ефективна маса носіїв заряду в поєднанні зі слабким екрануванням призводять до інтенсивної електрон-електронної взаємодії та домінуванню сильно зв'язаних екситонів.

Перспективні напрями застосування 1L- MoS_2 охоплюють ультрочутливі фотодетектори, фотовольтаїчні пристрої нового покоління, переносні біосенсори, складні дисплеї та спінтронні пристрої. Водночас двовимірні матеріали, які використовуються в гнучкій оптоелектроніці, характеризуються недостатньою фоточутливістю через низький коефіцієнт поглинання тонких шарів. Чутливість, а також спектр застосувань і функціональність 2D-TMDC можуть бути значно розширені при поєднанні гібридних структур з іншими типами наноструктур, зокрема

напівпровідниковими нанокристалами або квантовими точками (КТ), що виконують функцію оптичних сенсоризаторів.

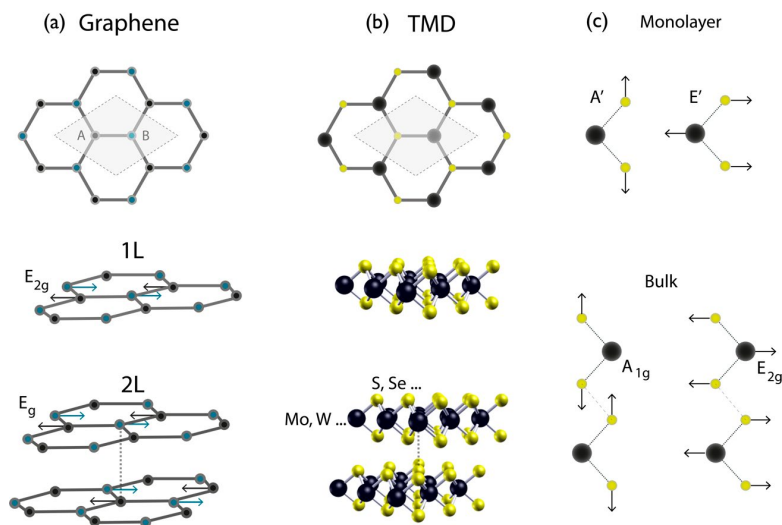


Рисунок 1.18 Атомна будова: (а) графену/графіту; (б) моношарового та об'ємного 2H-TMD. (с) Атомні зміщення для двох раман-активних мод у моношаровому та об'ємному 2H-TMD [106].

Вражаючою властивістю MoS_2 є залежність електронної структури від кількості шарів. Дослідження [107] показали, що об'ємний MoS_2 , що є непрямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони близько 1,2 eV, зазнає переходу до напівпровідника із прямою забороненою зоною (1,8-1,9 eV) при стоншенні до моношару. Ця трансформація супроводжується появою інтенсивної фотолюмінесценції, що робить матеріал особливо привабливим для оптоелектронних застосувань.

Універсальність матеріалу посилюється завдяки його структурним поліморфам, зокрема термодинамічно стабільній напівпровідниковій 2H-фазі та метастабільній металічній 1T-фазі. Фазовий інжинірінг дозволяє створювати матеріали з внутрішньо площинними металічно-напівпровідникові переходами для покращення електричних контактів. Дана структурна та електронна керованість відкрила нові горизонти у фундаментальній науці: вивчення зв'язаної спінової та долинної фізики (велітроніка) у моношарах, а також проєктування ван-дер-ваальсових гетероструктур MoS_2 з іншими 2D-матеріалами для створення пристроїв із заданими характеристиками.

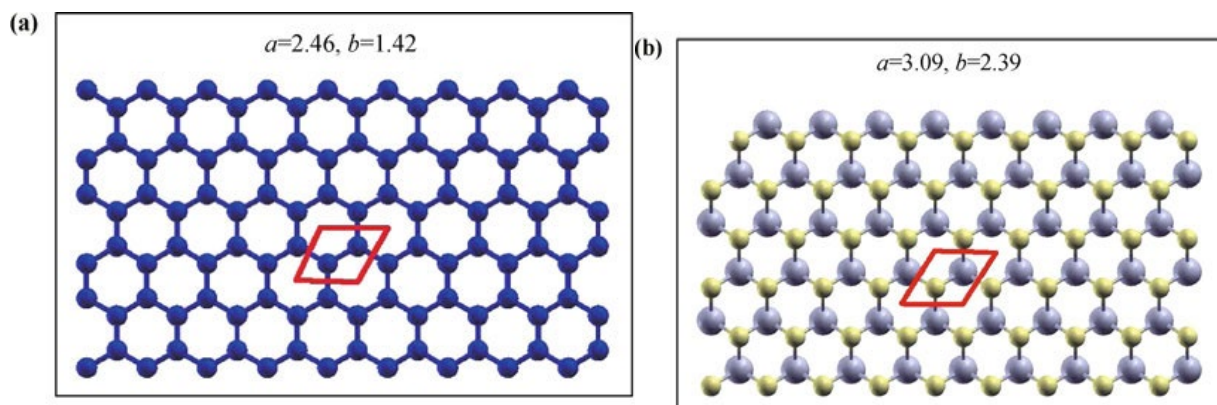


Рисунок 1.19 Структура: (а) графен; (б) одношаровий MoS₂ (вид зверху). Червоний ромб позначає елементарну комірку. Наведено параметри ґратки (а) та довжини зв'язків (б) в Å [108].

Методи синтезу, такі як хімічне осадження з парової фази (CVD) та гідротермальні підходи, забезпечують отримання MoS₂ у різних формах- від 0D квантових точок до великоплощинних 2D плівок.

Автори [109] розробили швидкий, екологічний одноступінчастий метод синтезу моношарових квантових точок MoS₂ шляхом фемтосекундної лазерної абляції об'ємного MoS₂ у воді. Цей підхід дозволив отримати однорідні моношарові квантові точки з високим виходом та відмінною каталітичною активністю у реакції виділення водню.

[106] продемонстрували ефективність раманівської спектроскопії для характеристики MoS₂. Автори встановили взаємозв'язок між кристалічною симетрією, фононною дисперсією та електронною структурою з раманівськими спектрами, що дає змогу визначати товщину шарів та кількісно оцінювати рівень допущання і механічні деформації у MoS₂-структурах.

[110] створили високопродуктивні польові транзистори на основі одношарових каналів MoS₂, досягнувши коефіцієнтів увімкнення/вимкнення понад 10^8 при кімнатній температурі та рухливості ≈ 200 см² V⁻¹ с⁻¹. Це дослідження встановило перспективність моношарового MoS₂ для низькопотужної 2D-електроніки.

Автори [105] у своїй роботі показали, що TMDC поєднують шарово-налаштовувані прямі заборонені зони з сильним внутрішньоплощинним зв'язуванням. Це забезпечує високі коефіцієнти увімкнення/вимкнення польових транзисторів, відкриваючи

можливості для подальшого застосування у гнучкій електроніці та долинній оптоелектроніці.

Так у роботі [108] продемонстрували взаємодоповнювальність властивостей графену та моношарового MoS₂. Графен забезпечує надвисоку внутрішньоплощинну жорсткість і теплопровідність, але не має забороненої зони, тоді як MoS₂ володіє прямою забороненою зоною (~1,8 eV) з сильним світло-речовинним зв'язком. Гетероструктури графен/MoS₂ компенсують недоліки окремих матеріалів, забезпечуючи покращення оптоелектронних характеристик.

У галузі фотодетекції досягнуто значного прогресу завдяки оптичним властивостям MoS₂. [111] розробили ультрачутливий ван-дер-ваальсовий фотодетектор з архітектурою *графен/h-BN/MoS₂*. Прошарок *h-BN* пригнічував тунелювання темнових носіїв при збереженні ефективного вилучення фотоносіїв, що забезпечило співвідношення фотострум/темновий струм >10⁵ та детективність ~2,6 × 10¹³ Джонс.

Автори даної статті [112] дослідили плазмон-підсилені фотодетектори шляхом перенесення моношарового MoS₂ на мережі срібних нанодротів. Сильний екситон-плазмонний зв'язок забезпечив 560-кратне підсилення фотолюмінесценції та 250-кратне зростання фотоструму з чутливістю ~59,6 А Вт⁻¹.

Перспективним напрямом є також розробка змішано-розмірних структур. У [113] поєднали неорганічні квантові точки CsPbI_{3-x}Br_x з моношаровим MoS₂, досягнувши 15,3-кратне підсилення фотоструму та високу чутливість (~7,7×10⁴ А Вт⁻¹) завдяки оптимальному вирівнюванню зон та ефективному розділенню зарядів на межі поділу.

Унікальні властивості MoS₂ знайшли застосування в розробці оптоелектронних пристроїв пам'яті. [114] дослідили оптоелектронну енергонезалежну пам'ять з каналами MoS₂ та плаваючими затворами як фоточутливими елементами захоплення зарядів. Досягнуто стабільне перемикання з коефіцієнтами увімкнення/вимкнення ~10⁶ та багаторівневі стани через оптичний контроль.

У галузі фотоніки авторами [115] було вивчено нанодроти MoS_2 як субхвильові діелектричні резонатори, демонструючи Мі-екситоні поляритони при кімнатній температурі та зворотну термооптичну модуляцію для інтегрованих фотонних компонентів.

Тоді як [116] проаналізували потенціальне використання квантових точок MoS_2 , відзначивши поєднання фотохімічних властивостей, фотостабільності та біосумісності з економічними методами синтезу. Показано потенціал для напрямку сенсингу, візуалізації, фототерапії та сонячної енергетики, проте контрольоване масштабування виробництва залишається ключовим викликом.

Висновок до розділу 1

Аналіз актуальних наукових публікацій, присвячених тематиці дослідження, демонструє:

- Унікальні оптичні властивості шаруватих структур, створених з благородних металів, , та їх здатність до значного поглинання та розсіювання світла. Залежністю ППР від розміру часток, що пропонує значний потенціал для застосувань у сфері оптики та фотоніки. Висвітлено, що ці властивості відкривають шлях для розробки нових оптичних пристроїв таких, як біосенсори та покращення існуючих технологій.
- Використання наближення Таунца дозволяє точніше розрахувати оптичні характеристики таких структур, проте потрібна перевірка пригодності спрощеного підходу в рамках моделі ефективного суцільного середовища для оцінювання оптичних характеристик шаруватих структур з плазмонним збудженням для використання їх в сенсорах.
- АМС, які представляють собою унікальний клас матеріалів з некристалічною, неупорядкованою атомною структурою. Високий рівень міцності, корозійної стійкості та унікальні оптичні характеристики роблять АМС перспективними для застосувань в сучасних технологіях. Особливий інтерес представляє взаємозв'язок оптичних властивостей і електронної

структури цих матеріалів, а також використання теорії Друде для оцінювання плазмової і релаксаційної частот носіїв заряду в скін-шарі стрічок.

- Дисульфід молібдену (MoS_2) є одним з ключових 2D-матеріалом для посткремнієвої електроніки завдяки унікальним, залежним від товщини, властивостям, зокрема переходу до прямозонного напівпровідника в моношарі. Структурна різноманітність та можливість створення гібридних гетероструктур дозволяють долати обмеження, як низьке поглинання світла, і розширювати функціональність пристроїв для оптоелектроніки та нанофотоніки.

Розділ 2 Методологія та методи дослідження

Для розв'язання фізичних задач, які були описані у першому розділі та потребують першочергового вирішення, необхідно застосувати комплексний методологічний підхід. Який повинен включати в себе декілька ключових експериментальних та теоретичних дослідницьких методів, а також використовувати додаткові допоміжні методики для здобуття результатів і верифікації теоретичних обчислень оптичних характеристик металевих структур.

2.1 Метод еліпсометрії

Еліпсометрія - це складний оптичний метод, який використовується для характеристики поверхонь, зокрема тонких плівок. Цей метод полягає у вимірюванні та інтерпретації змін у поляризації світла, які відбуваються після його відбиття від поверхні матеріалу [117].

В еліпсометрії існує кілька підходів, зокрема Однохвильова еліпсометрія, яка застосовує монохроматичне світло, (найчастіше лазер) відома також як лазерна еліпсометрія, та спектроскопічна еліпсометрія (СЕ), що використовує широкосмугові джерела світла для аналізу комплексного показника заломлення або тензора діелектричної функції у певному спектральному діапазоні [118].

Рівняння Френеля для відбиття і пропускання поляризованого світла є основою для аналізу еліпсометричних даних. Як показано на рис. 2.1, падаюче світло часто є лінійно поляризованим, компоненти електричного поля якого орієнтовані паралельно (p-) і перпендикулярно (s-) до площини падіння. Коли це лінійно поляризоване світло відбивається від плоскошаруватого зразка при кутовому падінні, воно зустрічається фактично з множинними інтерференціями в зразку, які змінюють амплітуди і фази s- і p-компонентів світла. Еліпсометр вимірює ці зміни. Зміна амплітуди між s- і p-компонентами у відбитому світлі називають, азимут відновленої лінійної поляризації ψ , а зсув фаз між s- і p-компонентами вектора поляризації - Δ . Ці два еліпсометричні параметри (ψ , Δ) визначаються формулами [119]:

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (2.1)$$

де ρ - комплексний коефіцієнт відбиття, тобто відношення комплексних коефіцієнтів відбиття для паралельної (R_p) та перпендикулярної (R_s) поляризацій згідно з наступними рівняннями [120]:

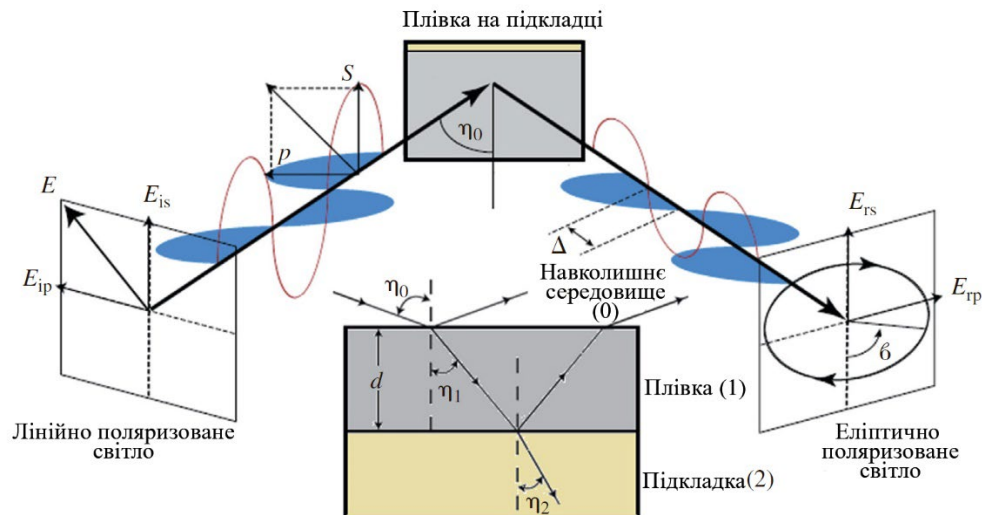


Рисунок 2.1 Схема еліпсометрії [121]

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \quad (2.2)$$

$$R_p = |R_p| e^{i\Delta_p} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p} r_{12,p} e^{-i2\beta}} \quad (2.3)$$

$$R_s = |R_s| e^{i\Delta_s} = \frac{r_{01,s} + r_{12,s} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,s} r_{12,s} e^{-i2\beta}} \quad (2.4)$$

де $r_{01,p}$, $r_{12,p}$, $r_{01,s}$ і r_{12} - коефіцієнти Френеля на межі поділу середовище-плівка (0-1) і плівка-підкладка (1-2) для p- і s-поляризованого світла. Тут три середовища (навколишнє середовище, плівка і підкладка) позначені індексами 0, 1 і 2 відповідно. І фазовий кут β виражає різницю фаз між двома межами плівки. Відповідно до закону Снеліуса та рівняння Френеля, можна отримати наступні співвідношення:

$$r_{01,p} = \frac{N_1 \cos \theta_0 - N_0 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1} \quad (2.5)$$

$$r_{01,s} = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} \quad (2.6)$$

$$r_{12,p} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2} \quad (2.7)$$

$$r_{12,s} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2} \quad (2.8)$$

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_1 \cos \theta_1 = \frac{2\pi d}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2} \quad (2.9)$$

де N_0 , N_1 і N_2 - комплексні оптичні константи навколишнього середовища, плівки і підкладки відповідно. Комплексний показник заломлення зазвичай записується як $N = n + ik$, де n показником заломлення і k показник поглинання. У деяких літературних джерелах діелектричні функції ε з'являються у наведених вище рівняннях через співвідношення $\varepsilon = N^2$. З наведених вище рівнянь можна виразити фундаментальне рівняння еліпсометрії [119]:

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p} r_{12,p} e^{-i2\beta}} \times \frac{1 + r_{01,s} r_{12,s} e^{-i2\beta}}{r_{01,s} + r_{12,s} e^{-i2\beta}} \quad (2.10)$$

Згідно з рівняннями (2.1)-(2.4):

$$\tan \psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (2.11)$$

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (2.12)$$

Таким чином, еліпсометричні параметри (ψ , Δ) є функціями оптичних властивостей системи середовище-плівка-підкладка (розглядається одношарова структура), включаючи комплексні показники заломлення середовища (N_0), плівки (N_1), підкладки (N_2), а також товщину плівки (d), довжина хвилі (λ) світла у вакуумі і кут падіння (θ_0). Функціональну залежність ψ і Δ від цих оптичних властивостей можна виразити:

$$\tan \psi e^{i\Delta} = f(N_0, N_1, N_2, d, \theta_0, \lambda) \quad (2.13)$$

В спектроскопії можна виділити методи «Нульової еліпсометрії» та «Фотометричної еліпсометрії».

Нульова еліпсометрія є методом, який використовується в еліпсометрії для визначення оптичних характеристик матеріалів. Вона заснована на принципі досягнення "нульового стану" в системі вимірювань, де інтенсивність світла, відбитого від зразка, мінімізується або стає дуже мала [121]. Це досягається шляхом точної налаштування поляризатора та аналізатора таким чином, щоб баланс між s- та p-поляризованими компонентами світла був максимально рівний. В нульовій еліпсометрії використовується концепція фазового та амплітудного співвідношення світла, що відбивається від поверхні, для визначення оптичних характеристик матеріалу, таких як коефіцієнт заломлення та коефіцієнт поглинання. Цей метод вважається одним з найточніших у вимірюванні тонких плівок [122].

Існує декілька найпоширеніших оптичних схем для вимірювань, а саме:

- PSA (Polarizer-Sample-Analyzer): Поляризатор, зразок, аналізатор
- PSCA (Polarizer-Sample-Compensator-Analyzer): Поляризатор, зразок, компенсатор, аналізатор.
- VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry): Змінний кутівий спектроскопічний еліпсометр.
- RCE (Rotating Compensator Ellipsometry): Еліпсометрія з обертовим компенсатором.

2.2 Прилади для спектроскопічних вимірювань

Саме за схемою (RCE), працюють прилади Woollam M-2000 та Semilab SE-2000 (Рис.2.2) на яких і були проведенні основні виміри зразків.

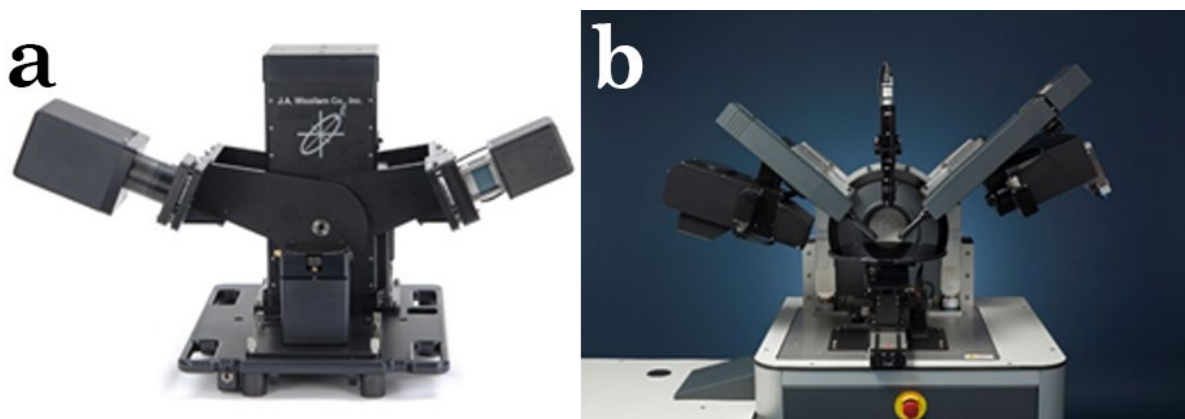


Рисунок 2.2 Спектроеліпсометричні прилади Woollam M-2000 (a), Semilab SE-2000 (b)

Джерело: Woollam/Semilab

Еліпсометр Woollam M-2000 призначений для детального визначення характеристик тонких плівок. Він використовує запатентовану компанією Woollam технологію еліпсометрії з обертовим компенсатором (RCE) в поєднанні з високошвидкісною ПЗЗ детекцією, що дозволяє захоплювати повний спектр з сотень довжин хвиль всього за долі секунди. Таке швидке отримання даних в поєднанні з широким спектральним діапазоном, що охоплює ультрафіолетовий і ближній інфрачервоний діапазони, робить M-2000 надзвичайно універсальним і ефективним [123].

Як і попередній прилад спектроскопічний еліпсометр Semilab SE-2000, призначений для визначення характеристик тонких плівок в широкому спектральному діапазоні, далекої УФ-області (190 нм) до середньої ІЧ-області (25 мкм), він включає в себе опціональну ІЧ-Фур'є еліпсометричну насадку на тому ж гоніометрі, що і видимі плечі, забезпечуючи універсальність. SE-2000 оснащений джерелом світла високої яскравості і матрицею детекторів CCD, що дозволяє знімати спектр одночасно на різних довжинах хвиль [124].

Оскільки прилади, як конструкційно так і принципом роботи схожі між собою то розглянемо загальний (Рис.2.3) принцип роботи RCE схеми.

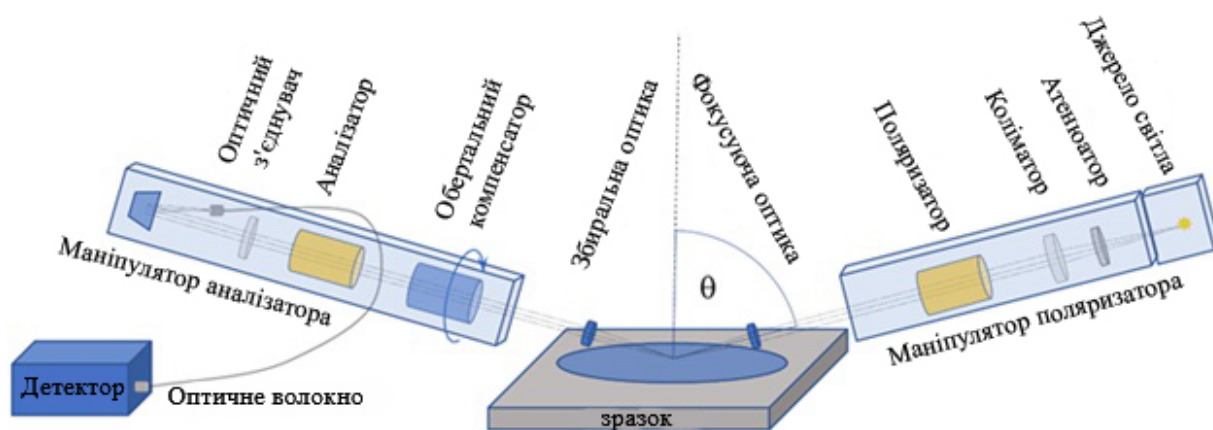


Рисунок 2.3 Схема оптичної системи приладів Woollam M-2000 /Semilab SE-2000

Джерело: Semilab

Принцип роботи схеми з (RCE), лінійно поляризоване світло, зазвичай від лазера, проходить через поляризатор для забезпечення постійного стану поляризації. Потім світло потрапляє на компенсатор, що обертається, як правило, чвертьхвильову пластину, яка контролює і точно модулює стан поляризації світла під час обертання. Швидкість обертання ретельно контролюється і синхронізується з вимірювальною системою. Коли поляризоване і модульоване світло потрапляє на зразок, його стан поляризації змінюється у відповідь на оптичні властивості зразка, такі як товщина, показник заломлення і характеристики поглинання. Ця зміна є результатом взаємодії між світлом і електронами матеріалу, що призводить до фазового зсуву і зміни поляризації. Відбите світло, яке тепер несе інформацію про зразок, проходить назад через компенсатор, що обертається. Тут світло піддається подальшій модуляції, що підвищує чутливість і точність вимірювання. Після проходження компенсатора світло потрапляє до аналізатора - пристрою, розташованого перпендикулярно до початкового поляризатора. Роль аналізатора полягає в перетворенні змін поляризації у зміни інтенсивності. Ці зміни виявляються фотодетектором. Потім дані про інтенсивність, зібрані детектором, обробляються для отримання еліпсометричних параметрів, (Ψ) і (Δ).

Весь процес RCE, від початкової поляризації до остаточної інтерпретації даних, є високоавтоматизованим і точним, що дозволяє аналізувати складні тонкоплівкові структури з високою точністю.

2.3 Автоматизація еліпсометричних вимірювань

Фотометрична еліпсометрія - це метод еліпсометрії, в якому вимірюється інтенсивність світла під різними кутами після проходження через зразок. Кут нахилу аналізатора залишається фіксованим, а кут поляризатора змінюється для спостереження за змінами інтенсивності світла. Цей метод дозволяє визначити відношення амплітуд (Ψ) і різницю фаз (Δ), аналізуючи, як падаюче лінійно поляризоване світло, стає еліптично поляризованим після відбиття від зразка. Еліпсометричні параметри зв'язані із вимірними інтенсивностями через вираз для пропускання системи поляризатор- зразок-аналізатор (PSA) [125].

Через виникнення різниці фаз Δ між амплітудами E_p і E_s в результаті відбивання світла від зразка, інтенсивність світла буде дорівнювати [126]

$$I = E_s^2 + E_p^2 + 2E_p E_s \cos\Delta$$

За умови внесення виразів для E_p та E_s у рівняння, для системи поляризатор-зразок-аналізатор (PSA) можна отримати вираз для пропускання.

$$I/I_0 = r_p^2 \cos^2 \psi_{\Pi} \cos^2 \psi_A + r_s^2 \sin^2 \psi_{\Pi} \sin^2 \psi_A + 1/2 (r_p r_s 2 \sin \psi_{\Pi} \sin 2 \psi_A \cos \Delta) \quad (2.14)$$

де $I_0 = E_0^2$ представляє собою інтенсивність лінійно поляризованого світла, яке падає на зразок.

Рівняння (2.14) встановлює зв'язок між пропусканням системи (PSA) і властивостями досліджуваної системи, визначеними коефіцієнтами відбивання r_p та r_s , а також залежить від азимутів поляризатора і аналізатора. Це рівняння є фундаментальним для фотометричної еліпсометрії і лежить в основі більшості методів цієї галузі.

Вираз (2.14) представляє собою формулу для визначення трьох невідомих параметрів: коефіцієнтів відбивання r_p , r_s , і Δ . Для їхнього обчислення фіксують азимут поляризатора ψ_{Π} , надаючи йому певне значення, зазвичай 45° . Потім азимут аналізатора ψ_A встановлюють по черзі на два фіксовані значення: 0° і 90° . Використовуючи ці налаштування та рівняння (2.14), можна отримати відповідні значення інтенсивностей для цих умов [126,127].

$$I_0 = I^0 r_p^2 \cos^2 \psi_{\Pi}, I_{90} = I^0 r_s^2 \sin^2 \psi_{\Pi} \quad (2.15)$$

Якщо азимуту аналізатора надати додаткове значення $\psi_A = 45^\circ$, то можна визначити інтенсивність світла, яке пропускається системою поляризатор-зразок-аналізатор, використовуючи рівняння (2.14) для цього конкретного налаштування.

$$2I_{45} = I^0 r_p^2 \cos^2 \psi_{\Pi} + I^0 r_s^2 \sin^2 \psi_{\Pi} + I^0 / 2 r_p r_s \sin 2\psi_{\Pi} \cos \Delta \quad (2.16)$$

Ураховуючи рівняння (2.2), можна переформулювати рівняння (2.3) відповідно до включених у нього умов і параметрів

$$2I_{45} = I_0 + I_{90} + 2\sqrt{I_0 I_{90}} \cos \Delta \quad (2.17)$$

Поділивши рівняння (2.15) одне на одне почленно, можна отримати вираз для невідомого відношення коефіцієнтів відбивання в p- і s-площинах.

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{r_p}{r_s} = \operatorname{tg} \psi_{\Pi} \sqrt{\frac{I_0}{I_{90}}} \quad (2.18)$$

а для різниці фаз з (2.18) одержимо

$$\cos \Delta = \frac{2I_0 - I_{45} - I_{90}}{2\sqrt{I_0 I_{90}}} \quad (2.19)$$

Таким чином, відношення коефіцієнтів відбивання та різницю фаз можна обчислити, вимірявши інтенсивності світла, відбитого від досліджуваного зразка під азимутами 0 , 45 і 90° відносно площини падіння. Ця методика відома як метод

Бітті. Вона була застосована для металів, у яких відношення коефіцієнтів відбивання є близьким до 1, і в таких випадках зручно встановлювати азимут поляризатора на значенні $\psi_{II} = 45^\circ$.

Класичний варіант методу Бітті передбачає виміри при чотирьох азимутах аналізатора: $\psi_A = 0^\circ, \pm 45^\circ, 90^\circ$. Це дозволяє отримати з рівняння (2.14) додаткову формулу для визначення різниці фаз.

$$\cos\Delta = \frac{I_{45} - I_{-45}}{2\sqrt{I_0 I_{90}}} \quad (2.20)$$

Виконання додаткових вимірювань при четвертому азимуті аналізатора сприяє зменшенню помилки у вимірюваних значеннях Δ і ψ . Таке зменшення похибки є результатом компенсації недоліків, які виникають через недосконале оптичне юстування схеми еліпсометра та через не ідеальність його компонентів[126,128].

Саме ця можливість отримання високоточних та надійних даних стала вирішальною при виборі методу Бітті, як основа для розробки автоматизованого спектроеліпсометричного обладнання. Наша ціль полягала у створенні програмного комплексу для автоматичного управління поляризаційними елементами вимірювальної системи та розв'язанні обернених задач еліпсометрії з метою визначення різноманітних фізичних параметрів наноб'єкта на основі даних, отриманих від зондуючого поляризованого світла після його взаємодії з об'єктом. Основа автоматизованого спектроеліпсометричного комплексу, призначеного для вимірювання оптичних констант n і k у видимій частині спектра та визначення відповідних товщин скін-шару, побудована з використанням монохроматора ДМР-4 (див. рис.2.4) [3].

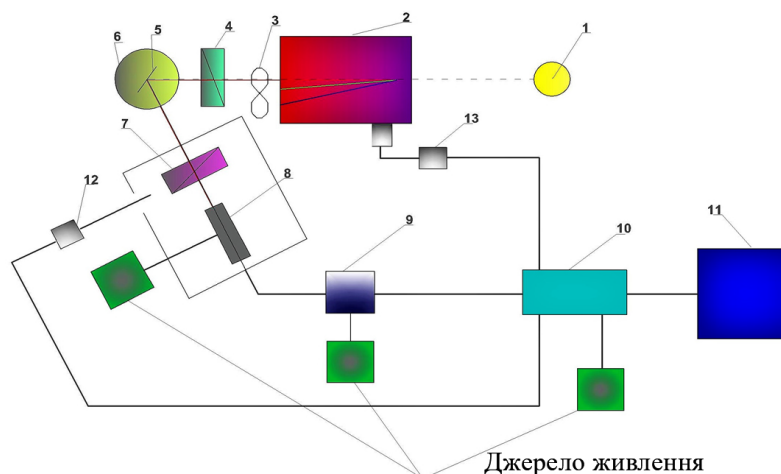


Рисунок 2.4 Блок-схема автоматизованого пристрою [3].

Світло з джерела (1) проходить через монохроматор ДМР-4 (2), модулятор (3) із сталою частотою модуляції, та поляризатор (4) з фіксованим азимутом 45° відносно р-площини. Потім падає на зразок (6), що розташований на обертовому столику (5). Після відбивання від зразка, світло проходить через обертовий аналізатор (7) і попадає на фотоелектричний перетворювач (ФЕП) (8). Аналізатор (7) та ФЕП (8) можуть обертатися навколо вертикальної осі гоніометра. Аналоговий сигнал з ФЕП (8) передається до синхронного детектора (9), а потім до контролера (10), який забезпечує перетворення сигналу в цифровий формат та передачу даних на персональний комп'ютер (ПК) (11). Інтенсивність світлового потоку вимірюється при різних азимутах аналізатора (7), який обертається за допомогою крокового двигуна. Спектр світла сканується поворотом барабана монохроматора (2) за допомогою іншого крокового двигуна (13).

Як поляризатор (4) та аналізатор (7) використовуються призми Глана. Столик зі зразком (6) встановлено на гоніометрі, дозволяючи точно налаштувати кут падіння світла на зразок. В якості детектора випромінювання використовується фотоелектронний помножувач ФЕУ-62 (0,4-1,2 мкм). Електричний сигнал з фотопомножувача підсилюється синхронним детектором (9), а реєстрацію сигналу здійснює контролер (10) типу Arduino, який передає дані на ПК (11) для аналізу за допомогою спеціального програмного забезпечення [3,5].

Для налаштування цього вимірювального комплексу спочатку проводиться юстування поляризаційних елементів в схрещеному положенні з встановленим зразком для визначення р- і s-напрямків. Наступним кроком є калібрування шкали для відліку азимутальних кутів при поворотах цих елементів. Під час експлуатації комплексу, при обертанні аналізатора, автоматично реєструються фотоелектричні сигнали при типових для методу Бітті азимутах (0° , 45° , 90° і додатково 135° для контролю).

Автоматизація спектроеліпсометричного обладнання дозволила зменшити час вимірювання еліпсометричних параметрів, таких як різниця фаз Δ між ортогональними компонентами поляризації та азимут ψ відновленої лінійної поляризації, до 10-12 секунд на кожну довжину хвилі світла.

Першими робочими зразками були обрані: Au (70,9 нм) та Ag(43 нм) з відповідними товщинами шарів. Експериментально визначені спектральні залежності параметрів Δ і ψ , а також дисперсія показників заломлення n і поглинання k у наближенні ефективного середовища і проведено їх порівняння зі стандартними табличними даними. Визначені за такою вимірювальною процедурою параметри зразків надалі виконуватиме роль першочергового еталону. З урахуванням через результати проведеного сумісного вимірювання у фінішній частині розрахунку досягається повнота розв'язку оберненої задачі еліпсометрії і стає можливим отримання надійних значень ще двох складових комплексної діелектричної проникності- показників заломлення і поглинання скін-шару, які в повній мірі охарактеризують його оптичний відгук [5].

Результати досліджень були отримані на основі припущення про необмежену товщину плівки, виходячи з того, що кристалічна ґратка металу є непрозорою для світла. Такий підхід зазвичай застосовується, коли товщина матеріалу перевищує глибину проникнення світла, і в таких умовах світло не проходить через матеріал, що дозволяє ігнорувати ефекти відбиття та пропускання на тилівій поверхні зразка.

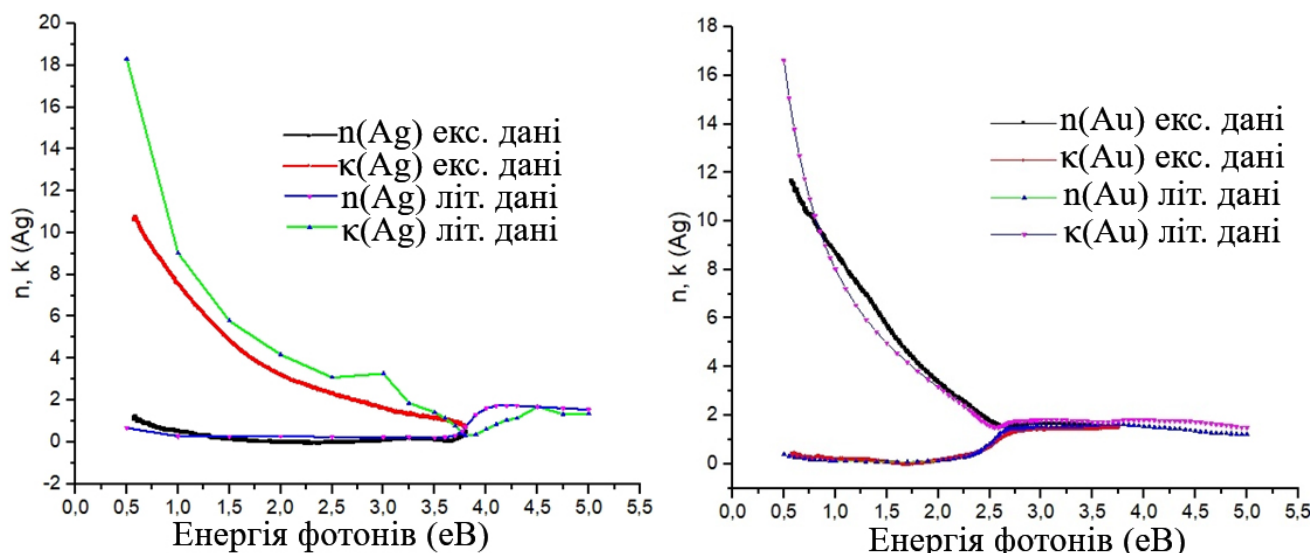


Рисунок 2.5 Порівняльні залежності експериментальних та літературних даних показників заломлення (n) та поглинання (k) для зразків Au (70,9 нм) та Ag (43 нм) [3].

На графіку спостерігається відхилення експериментальних даних від літературних значень у напрямку до короткохвильової частини спектра. Це може бути обумовлено використанням у експерименті тонких плівок, у той час як довідкові дані базуються на властивостях масивних зразків золота (Au) та срібла (Ag). Фізичні характеристики тонких плівок часто відрізняються від масивних матеріалів через розмірні ефекти, підвищену важливість поверхневих явищ та можливість впливу підкладки.

Розроблений спектроеліпсометричний комплекс, оснащений можливістю автоматизації за рахунок удосконалення оптико-механічних вузлів та системи реєстрації та обробки фотоелектричного сигналу при стандартних азимутальних кутах, характерних для фотометричної еліпсометрії методу Бітті, забезпечує можливості для точних метрологічних вимірювань. Це дозволяє визначати діелектричну проникність (оптичні сталі) та товщину скін-шару у наноб'єктах, таких як наноструктуровані плівки та гетероструктури [3,5].

2.4 Методи збудження ППП

Оскільки дисперсійна крива ППП завжди лежить праворуч від дисперсійної кривої хвильового вектора світла у вільному просторі, як показано на рис. 2.6, це означає, що існує невідповідність імпульсу між ППП і падаючим світлом у

вільному просторі. Отже, необхідна компенсація хвильового вектора падаючого світла, щоб задовольнити умову узгодження хвильового вектора падаючого світла, що є необхідною передумовою для збудження ППП. Як правило, для цього використовується декілька методів, таких як призмове з'єднання (конфігурації Кречмана і Отто), оптична решітка, дифракція на оптичній решітці і конфігурація розсіювання в ближньому полі, можуть бути використані для можуть бути використані для компенсації хвильового вектора для збудження ППП. Ці поширені методи збудження ППП описуються наступним чином [33].

Конфігурація Кречмана складається з діелектричної призми з високим показником заломлення і тонкої металевої плівки, нанесеної на її поверхню. Як показано на рис. 2.6(а), лазер входить в металеву плівку під кутом, більшим за критичний кут повного внутрішнього відбиття [129], і хвильовий вектор падаючого світла збільшується за рахунок високого показника заломлення діелектричної призми. ППП збуджуються на межі поділу метал/повітря

$$k_{SPP} = k\sqrt{\varepsilon_{prism}} \sin(\theta)$$

Якщо між призмою і металевою плівкою нанести додатковий шар діелектрика з меншим показником заломлення, ніж у призми, між призмою і металевою плівкою, як показано на рис. 2.6(б), то ППП можна збуджувати на верхній або нижній поверхні металевої плівки відповідно, змінюючи кут падіння, завдяки тому, що додатковий шар може забезпечити необхідну компенсацію хвильового вектора для резонансного збудження ППП.

Оскільки конфігурація Кречмана не може бути використана для збудження ППП на поверхні товстої металевої плівки або кускового металу, Отто запропонував конфігурацію діелектричної призми, перевернутої на металеву плівку (рис. 2.6(в)), для збудження ППП на межі розділу повітря-метал за рахунок фотонного тунельного ефекту, що генерується в повітряному зазорі між призмою і поверхнею металу [130]. Резонансна умова цієї конфігурації подібна до конфігурації конфігурації Кречмана з двошаровою плівкою.

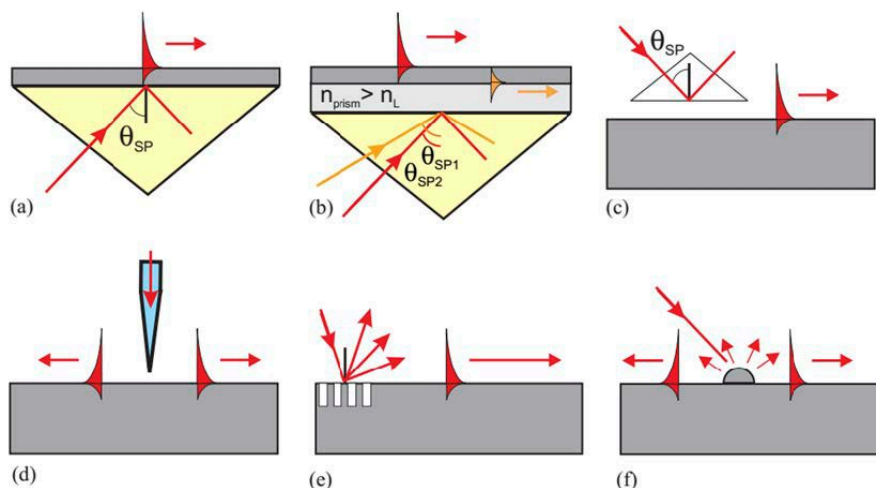


Рисунок 2.6 Конфігурації збудження ППП: (а) схема Кречмана, (б) двошарова схема Кречмана, (в) геометрія Отто, (г) збудження металевим наконечником, (д) дифракція на решітці, (е) дифракція на поверхневих властивостях [130].

Якщо на металевій поверхні витравлена періодична ґратка, щоб задовольнити умову узгодження хвильових векторів збуджуючих ППП, як показано на рис. 2.6(д). Умова узгодження хвильових векторів для періодичної ґратки для збудження ППП має вигляд:

$$Re(k_{SPP}) = Re\left(\frac{\omega}{c} n_0 \sin(\theta) \pm m \frac{2\pi}{\Lambda}\right)$$

Де n_0 - показник заломлення матеріалу біля поверхні металу, Λ - період ґратки, а m - порядок дифракції (в загальному випадку натуральне число). Цей метод характеризується високою ефективністю збудження ППП, однак має високу вартість виготовлення і складність динамічного керування.

Розсіяні хвилі ближнього поля, що генеруються субхвильовою структурою, такою як нанозонд, наночастинка (НЧ) або поверхневий дефект, мають різні просторові хвильові вектори, які охоплюють великий діапазон, частина з них може відповідати умові узгодження хвильових векторів, що призводить до генерації хвиль ППП. Оскільки розмір вістря зонда значно менший за довжину хвилі, при його опроміненні відбувається збудження згасаючих хвиль, які забезпечують сильну локалізацію поля поблизу поверхні та необхідну компенсацію хвильових

векторів для збудження ППП, як показано на рис. 2.6 (d). Крім того, якщо НП розмістити на металевій поверхні, можна досягти подібного ефекту збудження розсіяння, як показано на рис. 2.6 (e). Перевагою цього методу збудження ППП є дуже проста структура, однак, лише дуже мала частина розсіяного світла може відповідати умові узгодження хвильового, що призводить до надзвичайно низької ефективності збудження ППП [33].

2.5 Принципи раманівської спектроскопії

Раманівська спектроскопія базується на явищі непружного розсіювання світла, відомого як комбінаційне розсіювання, яке відбувається в газах, рідинах чи твердих тілах. Під час раманівської спектроскопії зразок освітлюється монохроматичним джерелом світла, після чого реєструється спектр розсіяного світла. Цей спектр вимірюється та аналізується за інтенсивністю на частотах, що лежать як нижче, так і вище від частоти збуджуючого світла [131].

При взаємодії світла з молекулою, воно розсіюється, приймаючи форму Релеєвського або комбінаційного розсіювання. Світлове випромінювання збуджує молекулу, змінюючи конфігурацію її електронної оболонки. Після повернення електронної оболонки до своєї первісної форми, молекула може зазнати незначного збільшення або зменшення енергії, що впливає на енергію комбінаційного розсіювання. З точки зору енергетичних станів, молекула перебуває в своєму основному коливальному та електронному стані до моменту збудження. Монохроматичне лазерне світло збуджує електрони до віртуального стану, рівного енергії лазера. Коли електрони повертаються до основного електронного стану, більшість із них також повертаються до основного коливального стану, випромінюючи таку ж енергію. Це явище називається Релеєвським (або пружним) розсіюванням. Частина, що релаксує до вищого або нижчого коливального стану, утворює комбінаційне розсіяння, яке значно менш інтенсивне порівняно з Релеєвським розсіюванням, приблизно на 5-7 порядків [132].

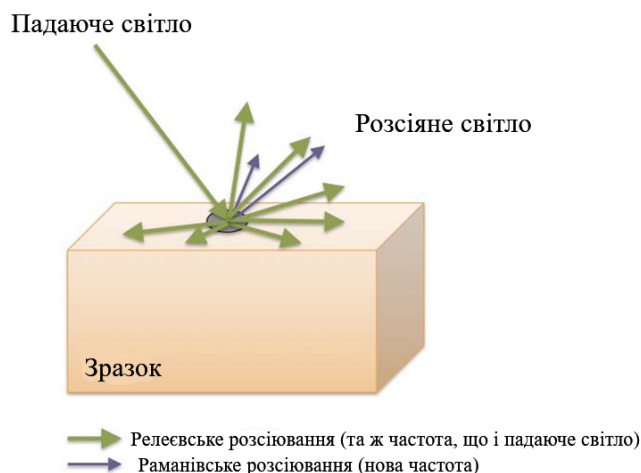


Рисунок 2.7 Релеєвське та раманівське розсіювання світла від зразка, збудженого падаючим монохроматичним світлом [133].

Розсіяне світло, яке має довжину хвилі більшу за падаюче світло, відоме як Стоксівське раманівське розсіювання. Навпаки, якщо розсіяне світло має довжину хвилі коротшу за падаюче, це називають анти-Стоксівським раманівським розсіюванням. Стоксівське розсіювання відбувається, коли молекула абсорбує частину енергії фотона падаючого світла, яка переходить у її обертальну або вібраційну енергію, в результаті чого емітується фотон із зниженою енергією. Анти-Стоксівське розсіювання з'являється, коли молекула, що вже знаходиться у збудженому стані, віддає частину своєї енергії новоутвореному фотону, збільшуючи його енергію порівняно з падаючим фотоном. Через низьку ймовірність перебування молекули у збудженому стані до початку розсіювання, анти-Стоксівське розсіювання є значно менш ймовірним порівняно зі Стоксівським, що робить інтенсивність анти-Стоксівського розсіяного світла значно нижчою [134].

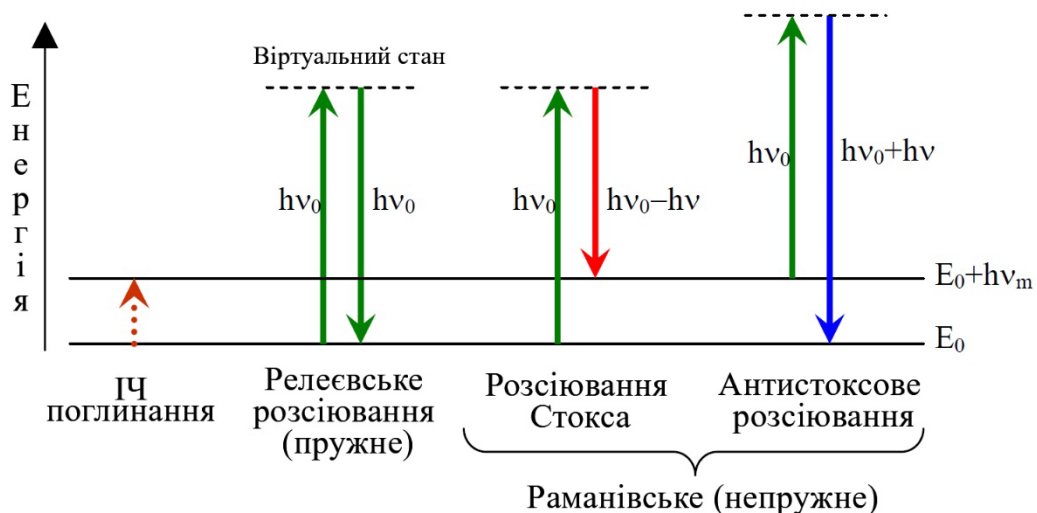


Рисунок 2.8 Енергетична діаграма для порівняння релеєвського, стоксового та антистоксового комбінаційного розсіювання світла [135].

Теоретичний аналіз комбінаційного розсіювання відіграє ключову роль у вихідному розумінні та оцінюванні спектральних даних експерименту. У даному пункті описується основна теорія комбінаційного розсіювання, не вдаючись у деталі специфічних характеристик зразка.

Раманівське розсіювання може бути теоретично описане як з точки зору класичної фізики, так і з позицій квантової механіки. В рамках класичного підходу, коли світло взаємодіє з молекулою, воно індукує в ній електричний дипольний момент. Цей дипольний момент взаємопов'язаний з електричним полем падаючого випромінювання через поляризованість молекули. Поляризованість, яка є тензорною величиною, залежить від міжатомних відстаней у молекулі та змінюється при її коливаннях. Застосування розкладу поляризованості у ряд Тейлора дозволяє ідентифікувати, що розсіяне світло молекулою, що коливається, містить частоти, які є як вищими, так і нижчими за частоту падаючого світла. В математичному вираженні, поляризованість α_{ij} може бути представлена

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_k q_l + \dots \quad (2.21)$$

Поляризованість α_{ij} в раманівській спектроскопії, яка залежить від положення, може бути розкладена як функція узагальнених координат q_k та q_l . У цьому контексті, узагальнені координати представляють собою параметри, що характеризують вібраційний стан молекули.

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k q_k \quad (2.22)$$

Припустимо, що молекули виконують простий гармонічний рух. У цьому випадку, узагальнену координату положення для k' молекули можна виразити

$$q_k = q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2.23)$$

Об'єднавши рівняння (2.23) і (2.22), отримаємо

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2.24)$$

Поляризованість молекули має зв'язок із її електричним дипольним моментом та інтенсивністю електричного поля світла, що падає, виражений як

$$P^{(1)} = \alpha_0 \cdot E, \text{ з } E = E_0 \cos \omega_0 t \quad (2.25)$$

де ω_0 є частотою падаючого випромінювання, дипольний момент молекули може бути виражений через

$$P^{(1)} = \alpha_k \cdot E_0 \cos \omega_0 t \quad (2.26)$$

З рівнянь (2.26) та (2.24) отримаємо

$$P^{(1)} = \alpha_0 \cdot E_0 \cos \omega_0 t + \alpha'_k \cdot E_0 q_{k0} \cos \omega_0 t (\omega_k t + \delta_k) \quad (2.27)$$

Рівняння (2.27) можна спростити, використовуючи тригонометричну тотожність

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A + B) + \cos(A - B) \}$$

Це приводить до наступного виразу для поляризованості:

$$P^{(1)} = P^{(1)}(\omega_0) + P^{(1)}(\omega_0 - \omega_k) + P^{(1)}(\omega_0 + \omega_k)$$

де

$$P^{(1)}(\omega_0) = \alpha_0 \cdot E_0 \cos \omega_0 t$$

$$P^{(1)}(\omega_0 - \omega_k) = \frac{1}{2} q_{k0} \alpha'_k \cdot E_0 \{ \cos(\omega_0 - \omega_k) t - \delta_k \}$$

$$P^{(1)}(\omega_0 + \omega_k) = \frac{1}{2} q_{k0} \alpha'_k \cdot E_0 \{ \cos(\omega_0 + \omega_k) t + \delta_k \}$$

У вказаному раніше рівнянні, перший елемент відповідає електричному дипольному моменту, що формується в результаті пружного розсіювання падаючого світла молекулою k -го зразка, що відповідає Релеєвському розсіюванню. Другий та третій елементи цього рівняння корелюють, відповідно, зі Стоксівським та анти-Стоксівським розсіюванням світла, як це ілюстровано на рисунку 2.8. Такий класичний підхід до опису комбінаційного розсіювання надає розуміння механізму розсіювання світла молекулою [136].

У квантовій теорії розсіювання випромінювання зміна поляризованості молекули описується, як перехід між дискретними енергетичними рівнями з випромінюванням або поглинанням кванта світла. Класично електромагнітне поле розглядається як збурення, а молекула описується квантово-механічно. Перехід від початкового стану i до кінцевого стану f можливий, якщо матричний елемент дипольного моменту. Нехай на систему діє випромінювання з частотою ω_0 [134].

Для незбуреної системи в стані i хвильова функція, що залежить від часу, $\psi_i^{(0)}$

визначається таким чином

$$\psi_i^{(0)} = \psi_i \exp(-i\omega_i t) \quad (2.28)$$

де ψ_i є відповідною хвильовою функцією, незалежною від часу, а $\hbar\omega_i$ є енергією стану i . Коли система зазнає збурення, залежна від часу хвильова функція ψ_i виражається як

$$\psi_i^{\wedge} = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots \quad (2.29)$$

де другий і третій доданки у вищенаведеному виразі представляють перше і друге збурення. Електричний дипольний момент переходу для переходу від стану i до f можна записати за допомогою запису Дірака як

$$[P]_{fi} = \langle \psi_f^{\wedge} | P | \psi_i^{\wedge} \rangle \quad (2.30)$$

P - оператор електричного дипольного моменту для системи, визначеної як

$$P = \sum_j e_j r_j \quad (2.31)$$

Так само, як і розширення для хвильової функції вище, моменти переходу диполя можуть бути розширені як

$$[P]_{fi} = [P^{(0)}]_{fi} + [P^{(1)}]_{fi} + [P^{(2)}]_{fi} + \dots \quad (2.32)$$

де

$$\begin{aligned} [P^{(0)}]_{fi} &= \langle \psi_f^{(0)} | P | \psi_i^{(0)} \rangle \\ [P^{(1)}]_{fi} &= \langle \psi_f^{(1)} | P | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | P | \psi_i^{(1)} \rangle \\ [P^{(2)}]_{fi} &= \langle \psi_f^{(1)} | P | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(2)} | P | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | P | \psi_i^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

Момент переходу $[P^{(0)}]_{fi}$ пов'язаний з прямим переходом між незбуреними станами f та i . Перший доданок включає доданки, пов'язані з нормальним розсіянням Релея та Рамана, тоді як другий доданок містить доданки, пов'язані з розсіянням Релея та Рамана, і так далі.

Відповідно до теорії збурень, що залежать від часу

$$\psi_i^{(1)} = \sum_r a_{ir} \psi_r^{(0)} \quad \text{та} \quad \psi_f^{(1)} = \sum_r a_{fr} \psi_r^{(0)} \quad (2.34)$$

де сумуються всі стани r системи, крім i або f . Якщо система спочатку перебуває в стані $\psi_i^{(0)}$, то коефіцієнти a_{ir} отримуються шляхом інтегрування

$$\frac{d}{dt}a_{ir} = \dot{a}_{ir} = -\frac{i}{\hbar}\langle\psi_r^{(0)}|H'|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.35)$$

де H' — Гамільтоніан збурення. Залежність від часу інтенсивності електричного поля в не поляризованій загальній формі можна записати як

$$E = \tilde{E}_0 \exp(-i\omega_0 t) + \tilde{E}_0^* \exp(-i\omega_0 t) \quad (2.36)$$

Припускаючи, що електричне поле вхідного випромінювання не змінюється по поверхні молекули, гамільтоніан збурення H' можна вважати таким, що містить тільки електричний дипольний момент і може бути записаний у вигляді

$$H' = -P \cdot E \quad (2.37)$$

Таким чином, коефіцієнти з рівняння (2.8) можна записати у вигляді

$$a_{ir} = \frac{1}{\hbar} [P]_{ri} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0^* \exp\{i(\omega_{ri} + \omega_0)t\}}{\omega_{ri} + \omega_0} + \frac{\tilde{E}_0 \exp\{i(\omega_{ri} + \omega_0)t\}}{\omega_{ri} + \omega_0} \right] \quad (2.38)$$

та

$$a_{fr}^* = \frac{1}{\hbar} [P]_{fr} \cdot \left[\frac{\tilde{E}_0 \exp\{i(\omega_{rf} + \omega_0)t\}}{\omega_{rf} + \omega_0} + \frac{\tilde{E}_0^* \exp\{-i(\omega_{rf} + \omega_0)t\}}{\omega_{rf} + \omega_0} \right] \quad (2.39)$$

де

$$\begin{aligned} \omega_{ri} &= \omega_r - \omega_i \\ [P]_{fi} &= \langle\psi_r|P|\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

Тепер момент переходу першого порядку можна обчислити, підставивши рівняння (2.29), (2.33) і (2.34) в рівняння (2.28). Він визначається таким чином

$$\begin{aligned}
[P^{(1)}]_{fi} = & \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{([P]_{fr} \cdot \tilde{E}_0)[P]_{ri}}{\omega_{rf} + \omega_0} \right. \\
& \left. + \frac{[P]_{fr}([P]_{ri} \cdot \tilde{E}_0)}{\omega_{rf} + \omega_0} \right] \exp\{-i(\omega_0 + \omega_{fi})t\} \\
& + \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{([P]_{fr} \cdot \tilde{E}_0^*)[P]_{ri}}{\omega_{rf} + \omega_0} \right. \\
& \left. + \frac{[P]_{fr}([P]_{ri} \cdot \tilde{E}_0^*)}{\omega_{rf} + \omega_0} \right] \exp\{-i(\omega_0 + \omega_{fi})t\}
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Два залежні від часу перехідні моменти у наведеному вище рівнянні є комплексними. Однак випромінювання, пов'язане з комплексним перехідним моментом у вигляді $P_{ml} \exp(-i\omega_{lm}t)$ відповідає випромінюванню від реального перехідного моменту

$$P_{ml} \exp\{-i\omega_{lm}t\} + P_{ml}^* \exp\{-i\omega_{lm}t\} \tag{2.42}$$

за умови, що виконується умова $\omega_{lm} > 0$. Таким чином, перший член у рівнянні (2.36) матиме відповідний реальний момент переходу, якщо

$$\omega_0 - \omega_{fi} > 0 \tag{2.43}$$

Якщо ω_{fi} є від'ємним, тобто кінцевий стан має нижчу енергію, ніж початковий стан, ця умова завжди виконується, і цей перехід пов'язаний з розсіянням Стокса. Аналогічно, умова також виконується, якщо ω_{fi} дорівнює нулю, що означає, що початковий і кінцевий стани мають однакову енергію, і це відповідає пружному розсіянню або розсіянню випромінюванню Релея. Якщо ω_{fi} є додатним, тобто кінцевий стан має вищу енергію, ніж початковий стан, то необхідно, щоб енергія падаючого кванта була достатньою для досягнення кінцевого стану. У випадку видимого та ультрафіолетового електромагнітного випромінювання ця умова завжди виконується, і цей випадок відповідає антистоксівському розсіюванню. Другий член у рівнянні (2.36) матиме відповідний момент переходу, якщо

$$-\omega_0 - \omega_{fi} > 0 \quad (2.44)$$

$$\omega_i - \omega_f > \omega_0 \quad (2.45)$$

Ця умова означає, що енергія початкового стану повинна перевищувати енергію кінцевого стану на величину, більшу за ω_0 . Таким чином, якщо ω_0 лежить у видимій області спектра, початковий стан повинен бути в збудженому електронному стані (опис даної умови тут не наводиться). Амплітуда перехідного моменту, може бути спрощена враховуючи її дійсну частину, і після деяких перегрупувань і математичних розкладів, компоненти x амплітуд перехідного моменту можуть бути пов'язані з амплітудами комплексного електричного поля наступним чином

$$[P_{x0}^{(1)}]_{fi} = \sum_y [\alpha_{xy}^{(1)}]_{fi} E_{y0} \quad \text{та} \quad [P_{x0}^{(1)*}]_{fi} = \sum_y [\alpha_{xy}^{(1)*}]_{fi} E_{y0}^* \quad (2.46)$$

де

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{[P_y]_{fr} [P_x]_{ri}}{\omega_{rf} + \omega_0} + \frac{[P_x]_{fr} [P_y]_{ri}}{\omega_{rf} - \omega_0} \right] \quad (2.47)$$

та

$$[\alpha_{xy}^*]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{[P_x]_{fr} [P_y]_{ri}}{\omega_{rf} + \omega_0} + \frac{[P_y]_{fr} [P_x]_{ri}}{\omega_{rf} - \omega_0} \right] \quad (2.48)$$

Аналогічні рівняння можна записати для розсіяного світла Релея. Наведені вище вирази відображають тензорну залежність між електричним полем і моментом переходу. Оцінка тензора поляризованості переходу має велике значення в розсіянні Рамана [137,138].

У класичній моделі вхідне випромінювання взаємодіє з молекулою, індукуючи дипольний момент. Цей індукований дипольний момент пов'язаний з певною молекулярною частотою, ω . k дорівнюватиме нулю, за винятком випадку, коли

хоча б один із компонентів тензора поляризованості $(\alpha'_{ij})_k$ є ненульовим. Похідний тензор поляризованості можна записати наступним чином

$$(\alpha'_{ij})_k = \left(\frac{\partial \alpha'_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (2.49)$$

де похідна береться відносно узагальненої координати коливання Q_k у положенні рівноваги. Таким чином, умовою для раманівського розсіювання є те, що принаймні один компонент похідної тензора поляризованості не дорівнює нулю.

Принаймні одна складова тензора поляризованості повинна мати ненульовий градієнт у рівноважному положенні. В принципі, цього достатньо для визначення правила відбору для простих молекул. Однак зі збільшенням молекулярної складності класичний підхід важко застосувати.

Набагато простішим способом визначення правил відбору є застосування квантової механіки до системи. У цьому випадку необхідно враховувати властивості компонентів поляризованості коливального переходу, а не похідну тензора поляризованості. Щоб перехід був активним у раманівському спектрі, принаймні одна з шести компонент тензора типу $[\alpha_{xy}]_{fi}$, де f та i — кінцеве та початкове квантові числа, має бути ненульовою [139].

2.6 Фотолюмінісценція в напівпровідниках: механізми та властивості

З моменту відкриття графену інтерес до двовимірних матеріалів стрімко зріс, особливо до дихалькогенідів перехідних металів (ДПМ), властивості яких суттєво залежать від кількості шарів і кардинально відрізняються від характеристик їхніх об'ємних аналогів. Одношарові ДПМ поєднують у собі велику, керовану ширину забороненої зони (з переходом від непрямої до прямої), долинну поляризацію, гнучкість при нанометровій товщині та посилене поглинання світла через квантові

ефекти. Їхня 2D-морфологія відкриває можливості до створення вертикальних гетероструктур з низьким рівнем неузгодженості ґраток та ефективну інженерію зонної структури [140].

Атомарна товщина цих матеріалів істотно ускладнює застосування контактних або електронно-променевих методів дослідження. Тому стаціонарна фотолюмінісцентна спектроскопія — швидка, безконтактна, неруйнівна й конфокальна — стала основним методом дослідження, який дозволяє аналізувати об'єкти мікронного масштабу з мінімальною підготовкою зразка [141]. Вимірювання фотолюмінесценції дозволили дослідити багаточастинкові комплекси (екситони, тріони, біекситони), стабільність в умовах довкілля, дефекти, рівні легування, відгук на напругу затвора, міжфазний транспорт заряду в гетероструктурах, а також визначити важливі для приладів характеристики (світлодіодів, фотодетекторів, сонячних елементів) як для мікронних зразків, так і для плівок великої площі [140].

Серед трьох поширених типів напівпровідникової люмінесценції — катодолюмінесценції, електролюмінесценції та фотолюмінесценції (ФЛ) — остання є суто оптичним явищем, при якому збудження досягається за допомогою джерела світла, на відміну від потенційно шкідливих електронних променів у катодолюмінесценції або електричного потенціалу на рівні обладнання, необхідного для електролюмінесценції.

Загалом, фотолюмінесценція виникає внаслідок релаксації світлом збуджених електронів до нижчих енергетичних станів із вивільненням енергії у формі фотонів. Однак механізми цього процесу в органічних і неорганічних матеріалах суттєво відрізняються. В органічних системах ФЛ визначається дискретними молекулярними станами, що призводить до таких явищ, як загасання, спричинене агрегацією, або емісія, індукована агрегацією. Цей процес наочно представлений діаграмою Яблонського (рис. 2.9 а), де переходи від першого збудженого синглетного стану (S_1) до основного стану (S_0) призводять до флуоресценції

(10^{-9} – 10^{-4} с), тоді як повільніші переходи, що включають триплетні стани (T_1), викликають фосфоресценцію (10^{-4} – 10^{-2} с) [142,143].

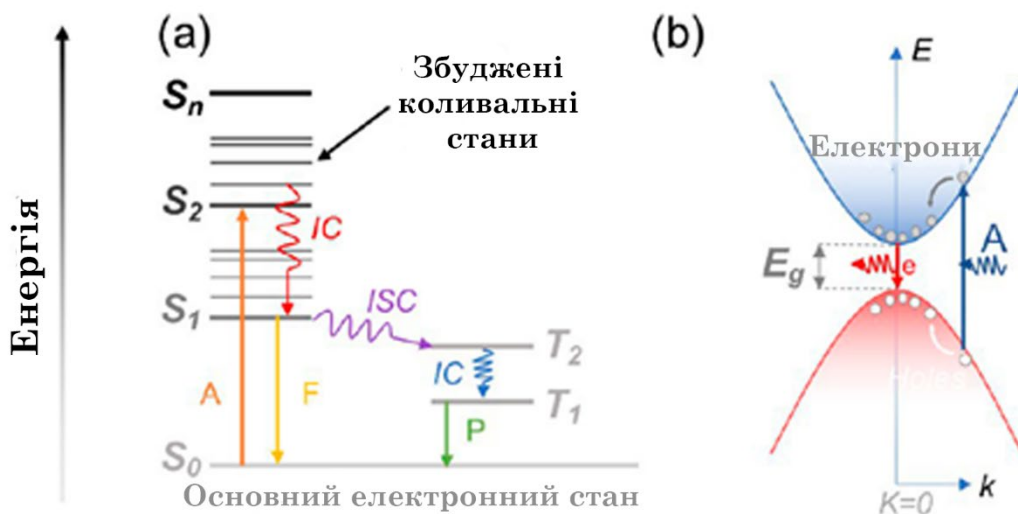


Рисунок 2.9 Процеси ФЛ в (а) органічних і (б) неорганічних матеріалах (пряма ширина забороненої зони). Скорочення: ІС – внутрішня конверсія; Р – фосфоресценція; А – поглинання; F – флуоресценція; ІС – міжсистемний перехід; е – випромінювання; E_g – ширина забороненої зони. E і k – кінетична енергія і хвильовий вектор («вектор імпульсу») електронів або дірок [142].

У неорганічних напівпровідниках атоми утворюють суцільні валентні та провідні зони (рис.2.9 б). Коли фотон з енергією, що перевищує ширину забороненої зони, збуджує електрон, його подальша рекомбінація супроводжується випромінюванням фотона. Цю фотолюмінесценцію класифікують на міжзонне (внутрішнє) випромінювання, при якому електрон безпосередньо повертається до валентної зони, та підзонаве (зовнішнє) випромінювання, яке відбувається через дефекти та домішки в межах забороненої зони, відображаючи таким чином якість та чистоту матеріалу. Внутрішня фотолюмінесценція походить від радіаційних переходів збуджених електронів з зони провідності до зони валентності. Швидкість спонтанного утворення цих фотонів описується узагальненим законом Планка в рівнянні 2.50.

$$de_{em}(\hbar\omega) = \alpha_{BB}(\hbar\omega) \frac{c_\gamma D_\gamma \Omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1} d\hbar\omega \quad (2.50)$$

де c_γ - швидкість світла в напівпровіднику з показником заломлення n , $D_\gamma(\hbar\omega)$ - концентрація станів фотонів на тілесний кут у напівпровіднику, яка може бути записана, як $D_\gamma(\hbar\omega) = n^3(\hbar\omega)^2 / (4\pi^3 \hbar^3 c_0^3)$, де \hbar - стала Планка, c_0 - швидкість світла у вакуумі, k — стала Больцмана, T — абсолютна температура зразка, $\Delta\mu$ — хімічний потенціал, тобто квазіферміївське розщеплення енергії, пар електрон-дірка під час збудження, а $\alpha_{BV}(\hbar\omega)$ - коефіцієнт поглинання між зонами напівпровідника.

Перш ніж покинути зразок, ці фотони повинні подолати механізми втрат, такі як реабсорбція та повне внутрішнє відбиття, що проілюстровано на рисунку 2.10 а. Кінцевий спектр фотолюмінесценції, який випромінюється зразком, можна описати рівнянням 2.51, що враховує поглинальні властивості матеріалу [144].

$$PL(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \times \frac{(\hbar\omega)^2}{(4\pi^3 \hbar^3 c_0^3)} \times \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta\mu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} d(\hbar\omega) \quad (2.51)$$

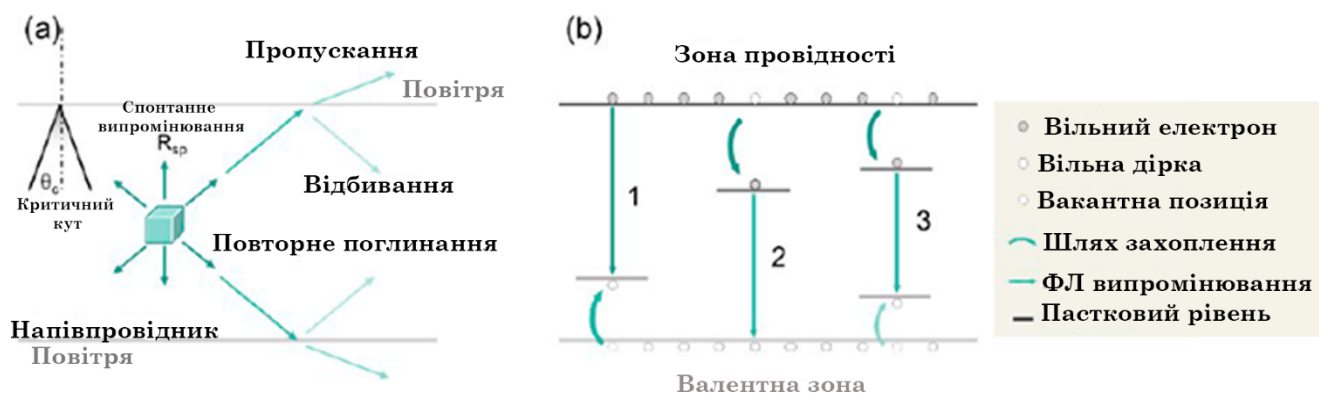


Рисунок 2.10 Схематична діаграма динаміки випромінювання. (а) Механізми втрати спонтанно згенерованих фотонів всередині напівпровідника. (б) Можливі шляхи люмінесценції з дефектів і домішок, що лежать нижче енергетичної ширини забороненої зони [142].

Зовнішня фотолюмінесценція, навпаки, походить від дефектів і домішок, які створюють рівні енергії в межах забороненої зони, що призводить до енергій фотонів, нижчих за заборонену зону. На рисунку 2.10 б показано типові механізми цього випромінювання. Типи 1 і 2 передбачають один рівень захоплення, тоді як тип 3 передбачає два або більше рівнів. Зовнішня фотолюмінесценція часто

демонструє виражене термічне послаблення, при якому інтенсивність зменшується при вищих температурах, оскільки носії термозбуджуються з неглибоких пасток. Енергію термічної активації (E_A) цих дефектів можна визначити шляхом апроксимації температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції за рівнянням 2.52, що дозволяє визначити енергетичні рівні дефектів [145,146].

$$PL(T) = \frac{I_0}{1 + CT^{1.5} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (2.52)$$

де $PL(T)$ — інтенсивність фотолюмінесценції при певній абсолютній температурі T , I_0 — константа, а C — параметр підбору.

2.7 Прилади для дослідження оптичних, електричних та структурних характеристик поверхонь плівок.

Оптичні характеристики сформованих плівок MoS_2 були вивчені за допомогою фотолюмінесцентної спектроскопії та Раманівського розсіювання. Для цього використовувався Раманівський мікроскоп Renishaw-1000 (рис.2.9) [10,12,13], при цьому лазерне випромінювання з довжиною хвилі 532 нм фокусувалось у пляму діаметром 1 мкм на поверхні MoS_2 між золотими електродами.

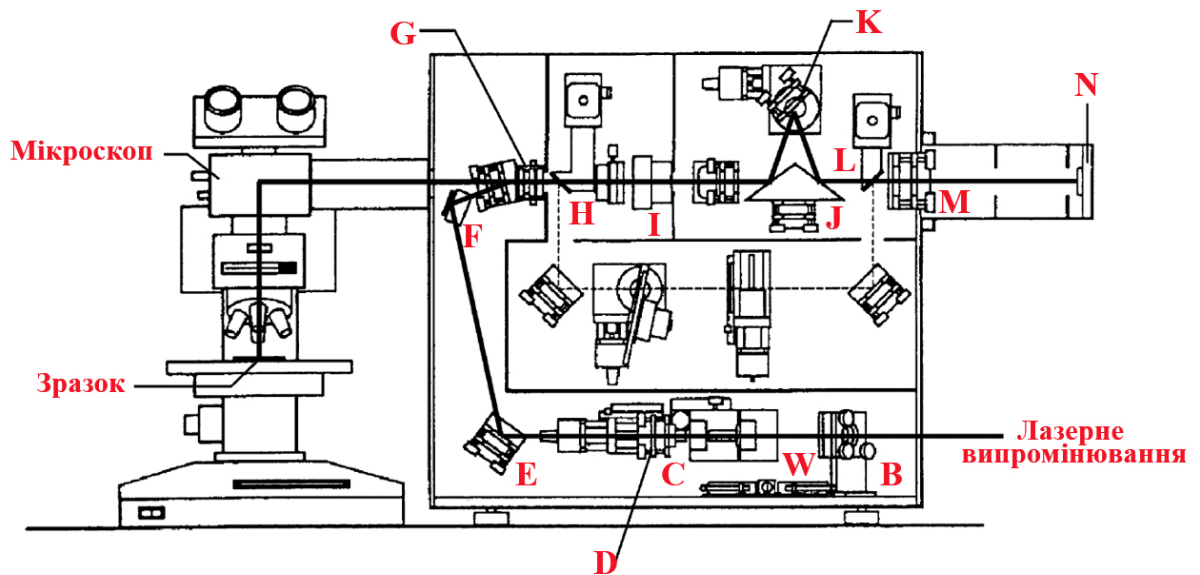


Рисунок 2.11 Принципова схема раманівського мікроскопа Renishaw 1000 [147].

Монохроматичне світло від твердотільного лазера з потужністю 26 мВт і довжиною хвилі 532 нм проходить через серію оптичних компонентів (вказаних як В, W, C, D, E, F на рис. 2.3). Після цього світло спрямовується через голографічний фільтр/розподільник пучка (G), який відіграє роль у перенаправленні пучка в мікроскоп та на зразок. Цей же елемент також збирає розсіяне світло та направляє його через щілину (I) на дифракційну решітку (J, K). Заключний етап цього шляху світла включає передачу на CCD камеру (M, N). Траєкторія світла в установці показана пунктирною лінією на рисунку 2.11. Уздовж світлового шляху можуть бути розміщені поляризатори для надання лазерному світлу певної поляризації. Раманівський мікроскоп оснащений поляризатором, який регулює напрямок поляризації лазерного променя на його шляху.

Голографічний Релеєвський фільтр є важливим компонентом оптичної системи раманівської спектроскопії. Конструкція Релеєвських фільтрів у раманівському мікроскопі також включає поляризатор/відвід хвиль. Це дозволяє поляризувати зібране розсіяне світло. У випадку використання волокон, лазерне світло може бути поляризоване перпендикулярно або паралельно до осі джерела під час збудження та реєстрації, що створює три можливі конфігурації поляризації. Якщо перпендикулярні та паралельні напрямки відносно осі оптичного шляху вибрані

випадково як X та Z , то можливі такі конфігурації поляризації: XX , XZ (або ZX) та ZZ .

Розсіяне світло, що відбивається від зразка, пропускається через фільтр і проходить через вузьку щілину до призматичної дифракційної ґратки (J). Ця ґратка функціонує як світловий аналізатор, що розділяє світло на складові з різними довжинами хвиль. Після проходження через ґратку, світло направляється на ПЗЗ-детектор. ПЗЗ-детектор перетворює спектральні дані на піксельний формат для візуалізації на комп'ютері. ПЗЗ-детектори, що застосовуються в раманівських системах, зазвичай мають роздільну здатність 256×1024 пікселів і вважаються більш ефективними, ніж старіші фотоелектронні помножувачі, завдяки своїй здатності до швидкого збору даних і високої роздільної здатності.

Крім зазначених вище компонентів, до складу спектрометра також входить універсальний мікроскоп Leica DM/LM, оснащений опціями 5-кратного, 20-кратного та 50-кратного збільшення. Це дозволяє проводити детальне візуальне дослідження зразків під час раманівського аналізу, забезпечуючи високу гнучкість і точність у виборі збільшення для різних типів зразків та дослідницьких потреб [135, 148].

- Методика вимірювання фотопровідності.

Фотоелектричні вимірювання проводили у двозондовій конфігурації [10,12,13] при напрузі зміщення 100 мВ у температурному діапазоні від 10 до 300 К. Двзондова конфігурація означає, що до зразка приєднано два електричні контакти; на ці контакти подають постійну напругу 100 мВ для створення електричного поля, яке змушує носії заряду рухатися. Окремі серії експериментів виконували за стабільної кімнатної температури 300 К ($\approx 27^\circ\text{C}$), щоб мінімізувати температурні впливи на провідність. Зразки розміщували у вакуумному гелієвому кріостаті замкненого циклу 331S (Advance Research System).

Для генерації фотоструму використовували галогенну лампу потужністю 250 Вт як широко спектральне джерело випромінювання; випромінювання диспергувалося монохроматором. Монохроматор дає змогу виділяти з білого світла

вужькі діапазони довжин хвиль, тож почергове опромінення зразка різними довжинами хвиль дозволяє дослідити, наскільки ефективно фотони різної енергії генерують носії заряду.

Сигнал фотоструму детектували за допомогою передпідсилювача струму SR570 (Stanford Research Systems) і вимірювали при неперервному або модульованому світловому збудженні: у разі неперервного режиму — мультиметром Picotest M3511A, у разі модуляції — синхронним підсилювачем SR860 (Stanford Research Systems). Модуляцію світла здійснювали з частотою 60 Гц (за потреби використовували 120 Гц) і виконували фазочутливе детектування: синхронний підсилювач налаштовували на реєстрацію сигналу саме на частоті модуляції, що дозволяє з високою точністю виділити слабкий фотострум на тлі значно сильніших шумів. Отримані спектри фотоструму нормалізовано на спектр джерела світла.

Додатково проведено характеризацію еталонних зразків, виготовлених у вигляді відносно товстих плівок на скляних і кремнієвих підкладках, методами рентгенівської дифракції та інфрачервоної спектроскопії Фур'є за допомогою дифрактометра Rigaku SmartLab та Фур'є-спектрометра FTIR Vertex 80v відповідно. [149].

Атомно-силова мікроскопія

Для вивчення структури плівки був застосований атомно-силовий мікроскоп (АСМ) Ntegra (Nova, NT-MDT) у режимі напівконтакту за допомогою кремнієвого кантилевера із радіусом кінчика 10 нм.

Принцип роботи атомно-силового мікроскопа полягає у вимірюванні сили взаємодії між наконечником і поверхнею зразка за допомогою спеціальних зондів, виготовлених у вигляді консолі з гострим наконечником на кінці. Сила, що діє на наконечник з боку поверхні, призводить до вигину консолі. Вимірюючи відхилення консолі, можна оцінити силу взаємодії наконечника з поверхнею. Отримання топографії поверхні за допомогою АСМ можна здійснити шляхом реєстрації невеликих відхилень пружної консолі [150].

Вимірювання проводили за кімнатної температури. Вертикальна роздільна здатність становила 0.05 нм, а позовжніх розмірів складає 10 нм. Сканування виконували для областей розміром до 10x10 мкм² (типовий розмір скану — 1x1 мкм²). Тривалість вимірювання одного зображення складала 5–10 хвилин.

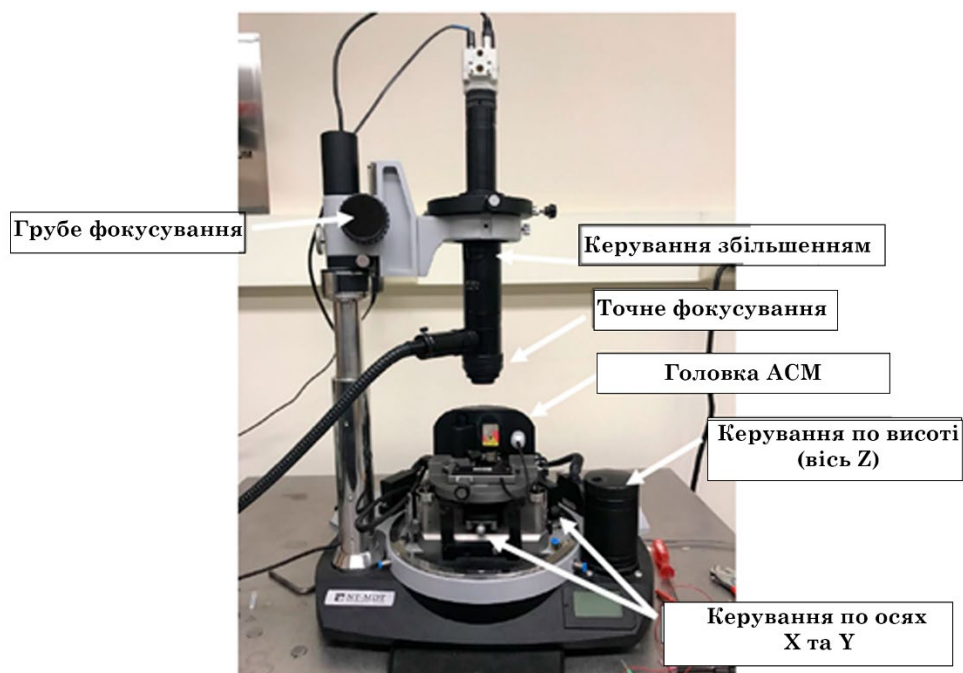


Рисунок 2.12 Будова АСМ Ntegra (Nova, NT-MDT)

Джерело: Ntegra

2.8 Методи виготовлення досліджувальних зразків

Досліджувальні зразки на основі Ni-, Fe- були виготовленні методом спінінгування розплаву - це складний виробничий процес, який широко використовується в галузі матеріалознавства, зокрема, для виробництва аморфних металевих стрічок. Цей метод є невід'ємною частиною створення матеріалів з унікальними фізичними властивостями, що значно відрізняються від їх кристалічних аналогів. Процес складається з кількох етапів, кожен з яких має важливе значення для досягнення бажаних характеристик матеріалу.

Спочатку обраний метал або сплав піддають плавленню в керованому середовищі. Це плавлення зазвичай відбувається в індукційній печі, якій надається перевага завдяки її здатності забезпечувати рівномірний розподіл тепла і

підтримувати однорідність складу розплавленого матеріалу. Після досягнення однорідного розплавленого стану матеріал екструдується через сопло або екструдер. Цей етап є ключовим, оскільки форма і розмір сопла визначають розміри кінцевого матеріалу, будь то у вигляді тонких стрічок.

На виході з сопла розплавлений метал потрапляє на охолоджувальний диск, що швидко обертається. Цей диск зазвичай виготовляється з матеріалу з високою теплопровідністю, наприклад, міді, що сприяє швидкому охолодженню і затвердінню матеріалу. Висока швидкість обертання диска є критично важливим фактором у процесі, оскільки сприяє швидкому охолодженню, необхідному для формування аморфної структури. Таке швидке охолодження, не дає атомам у розплавленому потоці впорядковуватися в організовану кристалічну структуру, в результаті чого утворюється аморфний стан [151].

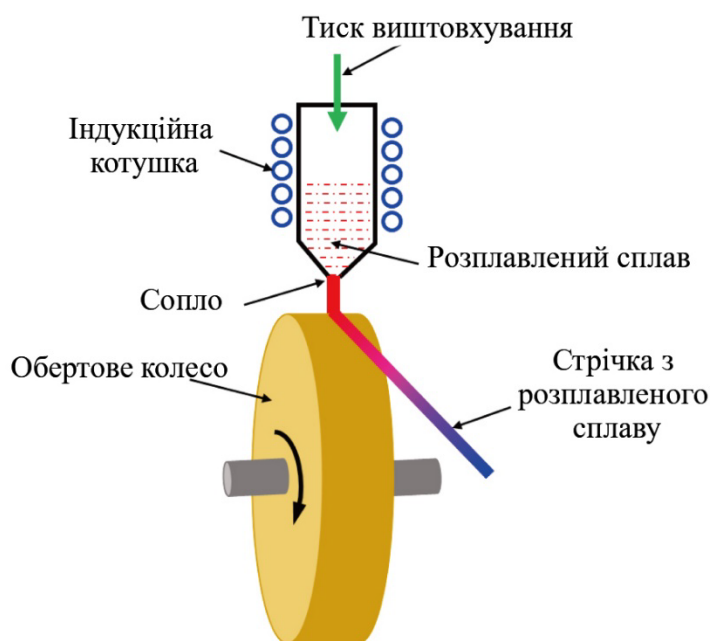


Рисунок 2.12 Схема виготовлення зразків методом спінінгування розплаву [152].

Коли розплавлений метал розподіляється по поверхні обертального диска, він швидко охолоджується і застигає, утворюючи тонкі стрічки або волокна. Це перетворення з рідкого стану в твердий відбувається майже миттєво, що є характерною рисою процесу прядіння з розплаву. Затверділий матеріал потім відшаровується від диска і зазвичай забирається для подальшої обробки або використання.

Аморфні метали, отримані за допомогою цього методу, як правило, мають вищу міцність і твердість, кращу корозійну стійкість і виразні магнітні властивості порівняно з їхніми кристалічними аналогами. Процес спінінгування розплаву цінується за його простоту, ефективність і здатність виробляти матеріали зі специфічними властивостями. Контроль над ключовими параметрами процесу, такими як температура плавлення, швидкість подачі та швидкість охолодження, дозволяє налаштовувати властивості матеріалу для конкретних застосувань.

Плівки Cu та Ag осаджували методом електронно-променевого випаровування на скляні підкладки товщиною 1 мм, вкриті шаром Cr адгезиву товщиною 1,5 нм, які витримували при кімнатній температурі в умовах вакууму 10^{-6} Торр.

Цей метод включає серію ретельно контрольованих етапів, що виконуються у високовакуумному середовищі.

Спочатку обраний матеріал для осадження, найчастіше метал або сплав, підготовлюють у невеликих кількостях, наприклад, у вигляді гранул або частинок. Потім їх поміщають у блок випаровування у вакуумній камері. Підготовка вакуумної камери є критично важливим етапом, оскільки вона забезпечує відсутність забруднень і сприяє безперешкодному переміщенню випарених атомів від джерела до підкладки. Ключовим моментом цього методу є застосування електронного потоку для нагрівання матеріалу. Згенерований електронною гарматою, цей потік спрямовується на матеріал, забезпечуючи його достатньою енергією для випаровування. Коли матеріал поглинає цю випромінювання, він починає випаровуватися, переходячи з твердого стану в пароподібний. Це випаровування відбувається при високій температурі, але локалізовано, щоб запобігти значному нагріванню навколишнього повітря.

Випарені атоми рухаються до скляних підкладок, розміщених у камері. Коли ці атоми контактують з більш холодними підкладками, вони конденсуються, утворюючи однорідну тонку плівку. На товщину і однорідність цієї плівки впливають відстань між джерелом і підкладкою, швидкість випаровування і

тривалість витримки. Протягом усього процесу такі параметри, як швидкість випаровування, інтенсивність електронного випромінювання та рівень вакууму ретельно відстежуються і контролюються. Така точність необхідна для досягнення стабільної якості плівки.

Після осадження до підкладок можуть бути застосовані додаткові процеси, такі як відпал, для покращення властивостей плівки. Така обробка після осадження часто необхідна для застосувань, що вимагають специфічних структурних або електричних характеристик. Останній етап процесу включає ретельну перевірку і тестування покритих скляних підкладок, щоб переконатися, що вони відповідають бажаним характеристикам, включаючи перевірку однорідності товщини, якості адгезії та відповідних оптичних або електричних властивостей [153].

Наші дослідження не виявили зв'язку між отриманими результатами та окисненням Cu (Ag) при нанесенні додаткового верхнього шару.

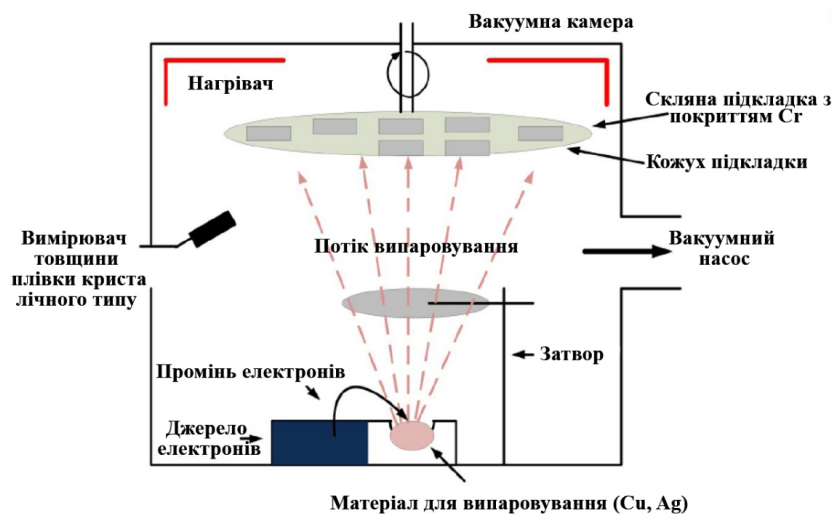


Рисунок 2.13 Схема методу електронно-променевого випаровування [153].

Поверх плівок Cu(Ag) у тому ж процесі осаджували шар HfO_2 , щоб уникнути окислення тонких металевих плівок. Для створення зразків Cu(Ag)/графен/ $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ використовується багатоетапна процедура, що включає перенесення одношарового графену (SLG) на двошарову наноструктуру [1].

Процес перенесення графену методом CVD включає наступні етапи:

(i) Моношар графену, розташований на підкладці з мідної фольги, отриманої з 2D напівпровідників, піддається спіновому покриттю полі(метилметакрилату) (ПММА) для забезпечення структурної підтримки.

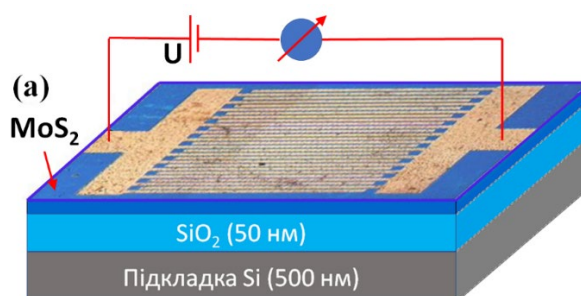
(ii) Мідну підкладку протравлюють у розчині персульфату амонію, що призводить до відокремлення плаваючої мембрани, яку очищають на деіонізованій водяній бані. Згодом плівки ПММА/графену наносять на певний тип клею (наприклад, скотч) для полегшення процесу перенесення.

(iii) Отриманий моношар графену переноситься на Cu(Ag)/структуру за допомогою стандартної техніки сухого перенесення, як описано в [154].

(iv) Нарешті, після нічного періоду сушіння, шар ПММА видаляється шляхом занурення в ацетон.

Технологія виготовлення мікрофотоопорів та мікрофотодіодів на основі 2D-QD MoS₂-AgInS₂ гетероструктур.

Тонку плівку з флейками MoS₂ було використано для аналізу фотопровідності, яка методом розпилення була розміщена на SiO₂/Si підкладці із шаром діоксиду кремнію товщиною 50 нм (див. рис.2.14,а). На SiO₂ покритті було створено золоті смуги у вигляді гребінки з міжсмуговою відстанню 1 мкм. Чергуючі смуги були з'єднані з електродами 1 та 2 для формування схеми з двома зондами для вимірювань фотопровідності. На рис. 2.14,б представлено оптичне зображення зібраної структури та електричної схеми, призначеної для тестування фотопровідності.



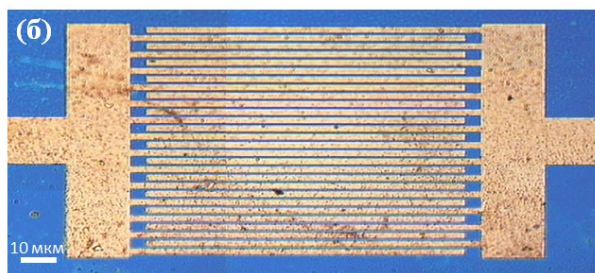


Рисунок 2.14 (а) Структура з тонкою плівкою MoS₂ на поверхні структури SiO₂/Si для дослідження фотопровідності; (б) Оптичне зображення поверхні плівки MoS₂ та контактів Au. Відстань між контактними смужками гребінки становить 1 мкм [12].

Квантові точки AgInS₂ (AIS) були синтезовані через обмінну реакцію між водними розчинами комплексів тіогліколевої кислоти індію та срібла (співвідношення In : Ag = 1:6) в лужному середовищі (pH > 10) з додаванням розчину Na₂S. Після синтезу, квантові точки піддавали термічній обробці при 95-98 °C. Надлишкові ліганди тіогліколевої кислоти та продукти реакції видалялись шляхом осадження квантових точок за допомогою 2-пропанолу, відцентрування осаду та його розчинення в деіонізованій воді під дією ультразвуку. Типовий розмір отриманих квантових точок AIS без відбору за розміром складає приблизно 3-4 нм [155].

На рисунку 2.15 представлено схему гібридного мікрофотоприймача з 2D квантовими точками. Спочатку було створено плівку квантових точок AgInS₂ товщиною близько 50 нм на кремнієвій основі, покритій 300-нм шаром діоксиду кремнію, використовуючи метод спін-покриття (2000 об/хв протягом 20 секунд) із наступним висушуванням при 120 °C на повітрі азоту протягом 15 хвилин для видалення вологи з плівки. Потім на плівку квантових точок було нанесено флейк MoS₂ довжиною приблизно 55 мкм, отриманий методом механічного відокремлення. Процедура включала сухий перенос та метод "гарячого зняття". Спочатку двохаровий флейк MoS₂ формувався на SiO₂/Si з 300-нм шаром оксиду за допомогою сухого методу переносу. Зразок MoS₂ підігрівався до 40 °C і знімався за допомогою полікарбонатного штампа, який потім прикладався до вибраної ділянки на поверхні плівки з квантовими точками. Підкладка підігрівалась до 180 °C, що вище температури склопереходу полікарбонату, і відпускання штампа

дозволяло перенести MoS_2 разом з полікарбонатом. Полікарбонат згодом розчинявся у хлороформі.

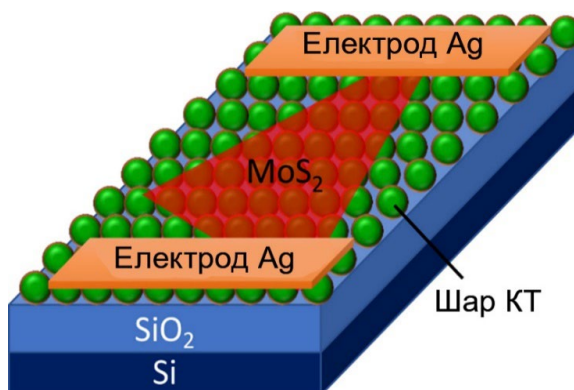


Рисунок 2.15 Схема гібридної фоторезисторної структури, яка складається з флейку MoS_2 та шару квантових точок AgInS_2 на підкладці SiO_2/Si . [150].

Після проведення вказаних маніпуляцій, два електроди з срібла були розміщені на поверхні MoS_2 на відстані 50 мкм один від одного за допомогою використання провідної срібної пасти. Для порівняльного аналізу були також створені зразок флейка MoS_2 без квантових точок на SiO_2/Si підкладці та плівка AgInS_2 квантових точок без захисного покриття на аналогічній підкладці. Вибір срібла для електродів був зумовлений його близькістю роботи виходу до роботи виходу двовимірного MoS_2 .

Висновок до розділу 2

Даний розділ містить викладення теоретичних принципів явищ, що використовуються в експериментальних приладах, включаючи детальний опис самих приладів та методології аналізу експериментальних результатів.

Представлено список використаних досджувальних зразків з короткою інформацією про їх структуру та методики виготовлення.

Розділ 3. Взаємодія світла з шаруватими наноструктури

3.1 Оптичні властивості шаруватих структур на основі благородних металів і міді з плазмонним збудженням

Значне застосування в галузі фізики поверхневих плазмонів виникла завдяки теоретичному передбаченню та експериментальній перевірці надзвичайної чутливості поверхневих плазмонів до їхнього безпосереднього діелектричного середовища. Спочатку це було використано для моніторингу росту плівок, а також електрохімічної та біологічної активності в безпосередній близькості до металевих плівок, обладнаних сенсорами [156]. Тайланде та його колеги розширили це застосування, продемонструвавши, що поверхневі плаزمони можуть слугувати основою для виявлення антитіл у розчинах [157].

З тих пір ППР-зондування стало життєва важливим методом аналізу біомолекулярних взаємодій [158]. Взаємодія поверхневих плазмонів з біомолекулами на поверхні металу призводить до двох помітних ефектів: здатності утримувати світло в областях, менших за дифракційну межу, і значного посилення локальної інтенсивності електромагнітного поля [159]. Однак розвиток високоефективних сенсорів на основі ППР стримується значними втратами, які зазвичай пов'язані з металами, що використовуються. Золото, незважаючи на те, що воно є найкращим матеріалом для плазмових застосувань у видимому та ближньому інфрачервоному спектрі, стикається з обмеженнями, пов'язаними з формуванням суцільних тонких плівок, а також з проблемами стабільності, адгезії та шорсткості поверхні. Нещодавно було запропоновано метод покращення ППР у золотих плівках за допомогою тонкого шару алюмінієвого шару, а також осадження та відпалу [160].

Експериментальні дослідження показали, що плівки золото/алюміній (Au/Al) мають більш виражений відгук ППР порівняно з плівками золото/хром (Au/Cr) та

золото/титан (Au/Ti), які характеризуються вузькою повною шириною на половині максимуму [160]. Відомим недоліком золота є його сильні міжзонні переходи в синій і зеленій областях спектра, які зумовлюють його оранжево-жовтий колір. Покращення характеристик плазмонних сенсорів можна досягти шляхом стратегічного проектування кріосорбційних нанозбірок із золота та оксиду графену (GO). Цей підхід виявився особливо ефективним у біосенсоріці, зокрема у селективному флуоресцентному виявленні екологічно та біологічно шкідливих ціанід-іонів [161]. Така чутливість пояснюється ефектом зворотного зв'язку між метало- π плазмонами (Au-GO) в структурі нанозбірок, що сприяє як делокалізованим Бреггівським, так і локалізованим Мі-плазмонам. Наноструктуровані матеріали, розроблені з високою точністю, можуть створювати ефективні оптичні константи (діелектричні функції) з чітко визначеними точками спектрального резонансу, що призводить до підвищеної чутливості.

Як правило, метали з високою електронною густиною і мінімальною кількістю міжзонних переходів або взагалі без них ідеально підходять для плазмонних застосувань. У випадку срібла, золота і міді найнижчі міжзонні переходи виникають при переходах в точках X і L зони Бріллюена, зокрема, з найвищих d -станів у s, p -подібні стани трохи вище рівня Фермі, що спостерігаються у фотоемісійному і оптичному спектрах при $\sim 3,7, 2,5$ і $2,2$ еВ.

Враховуючи такі фактори, як вартість, реакційну здатність навколишнього середовища та інші, срібло є основним кандидатом для плазмоніки. Воно має найвищу внутрішньозонну провідність і не має міжзонного поглинання нижче $\sim 3,5$ еВ [162]. Стабільний, плоский шар графену може захистити тонкі плівки міді та срібла від окислення і полегшити функціоналізацію цих плівок біомолекулярними елементами розпізнавання [123]. Однак слід зазначити, що захищені графеном мідні та срібні SPR-сенсори, як правило, мають тривалість роботи лише від 0,5 до 1 року [123]. Для подальшого посилення захисту плазмонних шарів міді або срібла від окислення пропонується інтеграція тонкої діелектричної плівки (< 10 нм). Діоксид гафнію (HfO_2) є кращим вибором для цього шару, враховуючи його

стабільну хімічну поведінку і високий показник заломлення $\sim 1,9 - 2,0$ у видимому діапазоні [163]. Нещодавні дослідження [42] демонструють, що характеристики, важливі для біосенсорики SPR, такі як мінімальна відбивна здатність, різкі фазові зміни та чутливість резонансу до зміни одиниці показника заломлення, можуть бути суттєво покращені шляхом додавання шарів діелектрик/графен.

Дослідження, описані далі, зосереджені на вивченні оптичних характеристик багатошарових структур, створених на базі благородних металів Ag та Cu, з акцентом на плазмонному збудженні. Фокусувалося на вивченні шаруватих структур $\text{Cu}(43 \text{ нм})/\text{HfO}_2(7 \text{ нм})$ та $\text{Ag}(47 \text{ нм})/\text{HfO}_2(7 \text{ нм})$, а також на структурах $\text{Cu}(43 \text{ нм})/\text{HfO}_2(7 \text{ нм})/\text{Графен}$ і $\text{Ag}(47 \text{ нм})/\text{HfO}_2(7 \text{ нм})/\text{Графен}$.

Плівки міді (Cu) та срібла (Ag) були нанесені на скляні підкладки з товщиною 1 мм, покриті шаром хрому завтовшки 1,5 нм, за допомогою методу електронно-променевого випаровування (описаного у розділі 2.8). Морфологія та середньоквадратична шорсткість поверхонь нанесених плівок були проаналізовані за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ). Зображення АСМ структур $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})/\text{скло}$ представлені на рисунку 3.1 (с та d).

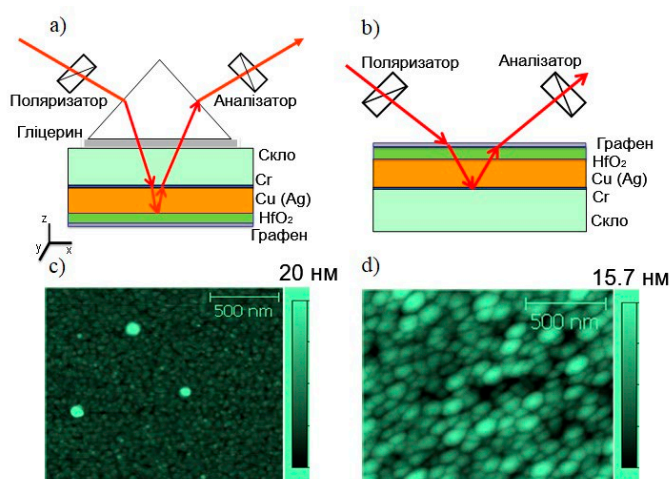


Рисунок 3.1 Схема багатошарової ППР-структури $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ (конфігурація Кречмана, модифікована для еліпсометричних вимірювань), що використовувалася в даному дослідженні (a); та прямі еліпсометричні вимірювання (b). Атомно-силова мікрофотографія шару оксиду гафнію товщиною 7 нм, нанесеного методом електронно-променевого випаровування на шар міді товщиною 43 нм (с): $\text{RMS} \sim 2,3 \text{ нм}$ і на 47 нм срібла (d): $\text{RMS} \sim 3,5 \text{ нм}$, що слугує верхнім захисним шаром[1].

Отримані за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) зображення плівок $\text{HfO}_2(7\text{nm})/\text{Cu}(43\text{nm})$ та $\text{HfO}_2(7\text{nm})/\text{Ag}(47\text{nm})$ були зроблені незабаром після їхнього нанесення, протягом 1-2 днів. Виявлено, що гетероструктура HfO_2/Cu має більш однорідну морфологію поверхні, з середньоквадратичною шорсткістю в діапазоні 2-3 нм, у порівнянні з HfO_2/Ag , де цей показник становить $\sim 3-3,5$ нм. Важливо зауважити, що гібридні наноплівки демонструють суцільну морфологію без утворення острівців, що є характерною ознакою дуже тонких металевих плівок (товщиною менше 10 нм). Хімічне осадження графену з газової фази (CVD) на поверхні $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ було здійснене відповідно до методики, описаної в розділі 2.8.

Цікавим є той факт, що наноструктури HfO_2/Cu характеризуються гладшою поверхнею (із середньоквадратичною шорсткістю ~ 2 нм) порівняно з плівками $\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{графен}$, де шорсткість коливається в межах 3-4 нм. Крім того, значне зростання середньоквадратичної шорсткості у структурах з трьома шарами $\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{графен}$ свідчить про те, що морфологія поверхні може впливати на характеристики ППР [9].

Основним інструментом для аналізу гібридних плазмонних наноструктур в нашому дослідженні була спектроскопічна еліпсометрія, згадана у публікації [1,6,7]. Для цих цілей ми використали еліпсометр моделі Woollam M-2000, здатний реєструвати оптичні спектри в діапазоні від 300 до 1000 нм при кутах падіння світла від 45° до 65° . На початковому етапі нашої роботи був застосований метод еліпсометрії повного внутрішнього відбиття (TIRE), який ефективно поєднує спектроскопічну еліпсометрію із геометрією поверхневого плазмонного резонансу, відому, як конфігурація Кречмана [160, 1] (див. рис. 1а).

Крім стандартного вимірювання еліпсометричних параметрів Ψ та Δ , цей прилад також використовувався для фіксації спектрів поляризованого відбиття (зокрема для р-поляризованого світла (R_p)). Стан поляризації описується двома параметрами Ψ та Δ , які визначаються через відношення Френелівських коефіцієнтів відбиття, тобто $r_p/r_s = \tan\psi \exp(i\Delta)$. Був проведений детальний

аналіз функції Ψ , яка відображає відношення амплітуд відбиття, та коефіцієнта відбиття р-компонент поляризованого світла. Зафіксувавши відносні зміни параметрів Ψ та Δ у TIRE геометрії, ми змогли оцінити чутливість плазмонних наночарів до змін показника заломлення навколишнього середовища [160,1].

Для вивчення залежності діелектричної проникності від складу матеріалів, включаючи плазмонний шар Cu(Ag), діелектричний шар HfO₂ та моношар графену, були проведені вимірювання їхньої ефективної діелектричної проникності з використанням спектроскопічного еліпсометра (рис. 16).

Ключовою характеристикою ППП у структурах діелектрик/метал є їх довжина поширення. Довжина поширення ППП визначається як відстань, на якій інтенсивність поляритонів знижується в e разів [159,31]. На такій відстані ППП можуть ефективно взаємодіяти з біомолекулами, прикріпленими до поверхні плазмонної плівки, що сприяє підвищенню чутливості сенсорів. Відомо, що омичні втрати обмежують довжину поширення інтенсивних поляритонних відгуків в планарних наноструктурах, зазвичай до кількох десятків мікрометрів [160]. Довжина поширення відгуку пропорційна до ширини піку цього відгуку.

Для аналізу впливу діелектричної проникності плазмонного металу $\varepsilon_m = \varepsilon_{1m} + i\varepsilon_{2m}$ (де ε_{1m} і ε_{2m} відповідають реальній та уявній частинам діелектричної проникності металу) на довжину поширення відгуку ППП ми використовували підхід, запропонований Абелесом [160]. Поверхневі поляритонні хвилі, які поширюються вздовж межі поділу середовищ повітря/Cu(Ag) (де ε_d означає діелектричну проникність повітря), можуть бути описані за допомогою частотно-просторової залежності векторів електричного поля у двох середовищах: $exp(\pm \alpha z + i(\omega t - kz))$ (де α - коефіцієнт загасання хвиль у напрямку z , k - компонент хвильового вектора вздовж межі середовищ, а ω - кругова частота світла). Це означає, що поле, асоційоване з ППП, має максимум на границі розділу середовищ і експоненційно зменшується в обох середовищах, причому нормальна компонента хвильових векторів є чисто уявною. Дисперсійне співвідношення для ППП, що поширюються

вздовж межі розділу з x -компонентою хвильового вектора ППП k_{SP} , показане на схематичному рисунку 3.1а.

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{1m}\varepsilon_d}{\varepsilon_{1m} + \varepsilon_d}} = k_{1SP} - ik_{2SP} \quad (3.1)$$

Якщо $\varepsilon_{2m} \ll |\varepsilon_{1m}|$, то k_{SP} має бути дійсним, що відповідає виразу Абелеса [1]:

$$k_{1SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{1m}\varepsilon_d}{\varepsilon_{1m} + \varepsilon_d}} = \frac{\omega}{c} S_{1m},$$

$$S_{1m} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{1m}\varepsilon_d}{\varepsilon_{1m} + \varepsilon_d}} \quad (3.2a)$$

$$k_{1SP} = \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_{2m}}{2\varepsilon_{1m}^2} S_{1m}^3 \quad (3.2b)$$

Дисперсійне співвідношення для довжин розповсюдження може бути подане у вигляді

$$L_{SPP} = (2\text{Im}(k_{SP}))^{-1} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\varepsilon_{1m} + \varepsilon_d}{\varepsilon_{1m}\varepsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_{1m}^2}{\varepsilon_{2m}} \quad (3.3)$$

k_{SP} визначається як хвильовий вектор поверхневого плазмону, розташований у площині, паралельній напрямку розповсюдження (вісь x , згідно з рисунком 3.1а). Важливо зазначити, що дані рівняння базуються на припущенні, що омичні втрати в металі є єдиним механізмом затухання плазмонів. Прогнозовані довжини розповсюдження можна визначити, використовуючи діелектричні функції ε_{1m} та ε_{2m} , отримані через еліпсометрію для зразків, оброблених в однакових умовах, та вставивши ці значення у формулу (3.3). Корисно ввести в формулу (3.3) вираз, який пов'язує уявну частину діелектричної проникності ε_{2m} з реальною частиною оптичної провідності $\sigma(\omega) = \varepsilon_{2m}\omega/4\pi$, де ω - це кутова частота світла

$$L_{SPP} = c \left(\frac{\varepsilon_{1m} + \varepsilon_d}{\varepsilon_{1m}\varepsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_{1m}^2}{2\pi\sigma} \quad (3.4)$$

У контексті рівняння (3.4), довжина хвилі розповсюдження поверхневих плазмон-поляритонів (СПП) залежить від оптичної провідності та реальної частини діелектричної проникності, а не безпосередньо від частоти чи довжини хвилі світлового потоку. Таким чином, для визначення L_{SPR} необхідно здійснити вимірювання значень ε_{1m} та $\sigma(\omega)$. Оптичний резонанс благородних металів у діапазоні спектральних частот, які збуджують СПП, можна описати використовуючи модель Друде.

$$\varepsilon_m = \varepsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (3.5)$$

де ε_b - поляризаційний відгук від електронів активної зони (фонова діелектрична проникність), ω_p - частота плазми, а γ - частота релаксації вільних електронів. Розділення дійсної та уявної частин функції Друде (рівняння 3.5) має тенденцію до визначення ε_{1m} та σ :

$$\varepsilon_{1m} = \varepsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (3.6a)$$

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_p^2 \gamma}{(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3.6b)$$

Рівняння 3.6a і 3.6b мають бути справедливими нижче рівня міжзонного переходу ($\lambda > 350$ нм і $\lambda > 550$ нм у випадку Ag і Cu, відповідно).

Частота релаксації γ відповідає за результуючі втрати на розсіюванні (омічні) і безпосередньо залежить від оптичної провідності, σ (рівняння (3.6b)). З цього рівняння видно, що частота плазми, $\omega_p^2 = ne^2/(\varepsilon_0 m)$, яка пропорційна концентрації носіїв заряду, n , і обернено пропорційна ефективній масі електрона m , також прямо пропорційна σ . Отже, малий σ може бути досягнутий або малим γ , або меншою концентрацією носіїв заряду n , або, що краще, і тим, і іншим. У звичайних плазмонних матеріалах концентрація носіїв є надзвичайно високою і цей факт суттєво збільшує значення σ (або ε_{2m}) в ближньому ІЧ та видимому діапазонах. Таким чином, зменшення концентрації носіїв на поверхні благородних металів може допомогти зменшити величину оптичної провідності та плазмонних втрат.

Були спроби зменшити концентрацію носіїв у звичайних плазмонних плівках, покриваючи їх атомарно тонким графеном [163] або легуючи плівку Ag алюмінієм. Однак таке зменшення поверхневих плазмонних втрат далеке від практичних приладів.

На рисунку 3.2 показано стандартний ППР для HfO_2/Cu та доповнених графеном гібридних структур графен/ HfO_2/Cu в схемі Кречмана. Ці структури демонструють вузькі та кращі за якістю резонанси, ніж ті, що спостерігаються в тонких плівках золота (як показано на рис. 3.2a). Крім того, ППР в міді, покритій HfO_2 , можуть демонструвати резонанси, де мінімуми майже досягають нульової точки відбиття (див. Ψ_{min} на рис. 3.2a). Важливо підкреслити, що вимірювання ППР були проведені на плівці Au з оптимальною товщиною $\sim 47,5$ нм, виготовленій в однакових вакуумних умовах. Варіації товщини золота, як меншої, так і більшої, як правило, призводять до збільшення параметра уширення, як описано в роботі [160]. Як показано на рисунку 3.2b, наноструктура оксиду HfO_2/Cu з графеновим покриттям має ~ 15 нм червоний зсув Ψ_{min} порівняно з гібридною наноструктурою метал-діелектрик без покриття. Цей зсув, ймовірно, пов'язаний зі зміною концентрації вільних електронів у наноструктурі.

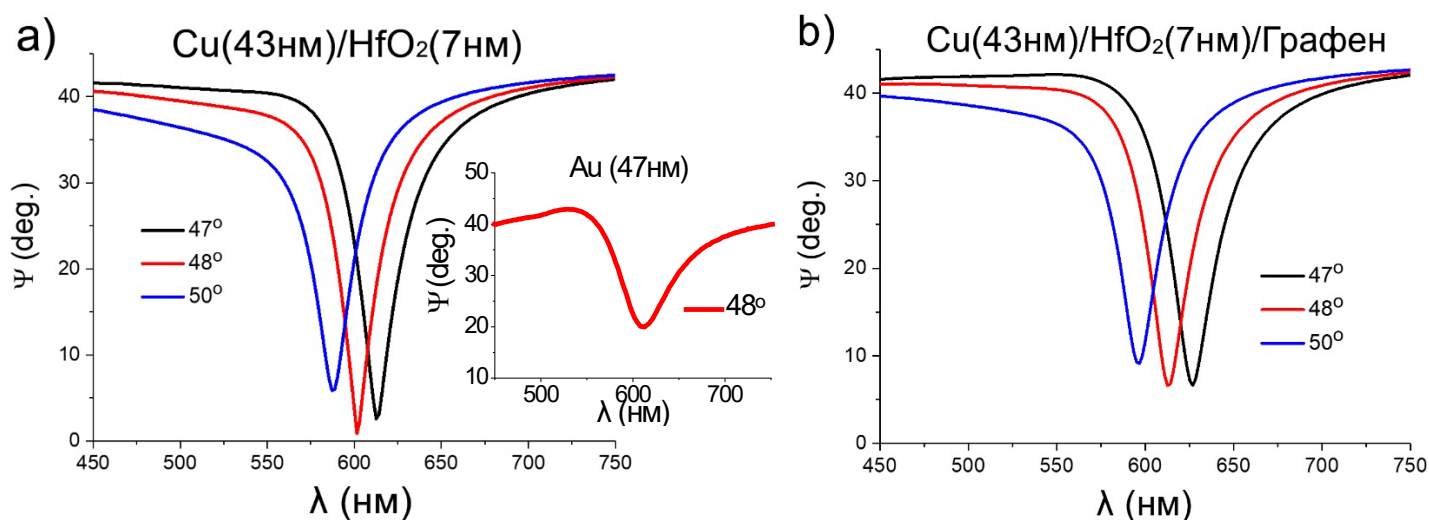


Рисунок 3.2 Експериментальна залежність еліпсометричної функції $\Psi(\lambda)$ у конфігурації Кречмана для гібридних тонких плівок, що складаються з HfO_2 (7 нм)/Cu (43 нм) у частині (a) та графену/ HfO_2 (7 нм)/Cu (43 нм) у частині (b), як залежності від кута падіння та довжини хвилі світла. На вставці до цього рисунка представлені дані ППР для тонкої плівки Au

Наші результати узгоджуються з попереднім дослідженням [154], яке описує залежність поверхневого плазмонного резонансу (ППР) від довжини хвилі в захищених графеном плівках міді та срібла. У цьому дослідженні зафіксовано чіткий провал у спектрах відбиття під кутами падіння між 45-51 градусами, а також червоне зміщення Ψ_{\min} , що супроводжує додавання декількох шарів атомарно тонкого графену до металевих плівок. Крім того, підвищена шорсткість поверхні покритих графеном плівок Cu/HfO_2 , ймовірно, впливає на характеристики ППР. Цей фактор може бути причиною виявленого збільшення Ψ_{\min} на рис. 3.2b для захищених графеном структур HfO_2/Cu гібридів порівняно з шаром HfO_2/Cu .

Далі було проведено комплексну серію вимірювань еліпсометрії повного внутрішнього відбиття (TIRE) на шарах $\text{HfO}_2(7 \text{ нм})/\text{Ag}(47 \text{ нм})$, як з графеновим покриттям, так і без нього. На рисунку 3.3 показано основні характеристики еліпсометрії ППР і криві р-поляризованої відбивної здатності під трьома різними кутами падіння. Очевидно, що додавання графену не впливає на винятковий ППР відгук наноструктури срібло-діелектрик. Резонансний мінімум зміщується з $\sim \Psi_{\min} \sim 0.4^\circ$ для чистої плівки Ag/HfO_2 (як видно на рис. 3.3a) до $\Psi_{\min} \sim 2.0^\circ$ для гібридної плівки графен/ HfO_2/Ag , підсиленої графеном (рис. 3.3c). Важливо відзначити, що гібридні тонкі плівки срібло-діелектрик демонструють вищу якість плазмонних резонансів порівняно з їхніми мідними аналогами (як можна побачити, порівнюючи рис. 3.2 і 3.3, де структури на основі срібла демонструють глибші мінімуми і вужчі напівширини кривих). Такі високоякісні ППР в наноструктурах на основі срібла можуть підвищити їхню корисність у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах, особливо в якості біосенсорів.

Роль графену виходить за межі простого структурного покращення; він також відіграє вирішальну роль у функціоналізації біомолекул на поверхні цих плазмонних гібридних наноструктур. Виміряні спектри р-поляризованого відбиття проілюстровано на рисунках 3.3b і 3.3d. Важливо зазначити, що такі низькі значення $R_{p,\min}$ раніше були недосяжними для золотих плівок через труднощі з покращенням і контролем їхньої морфології, як описано в [164].

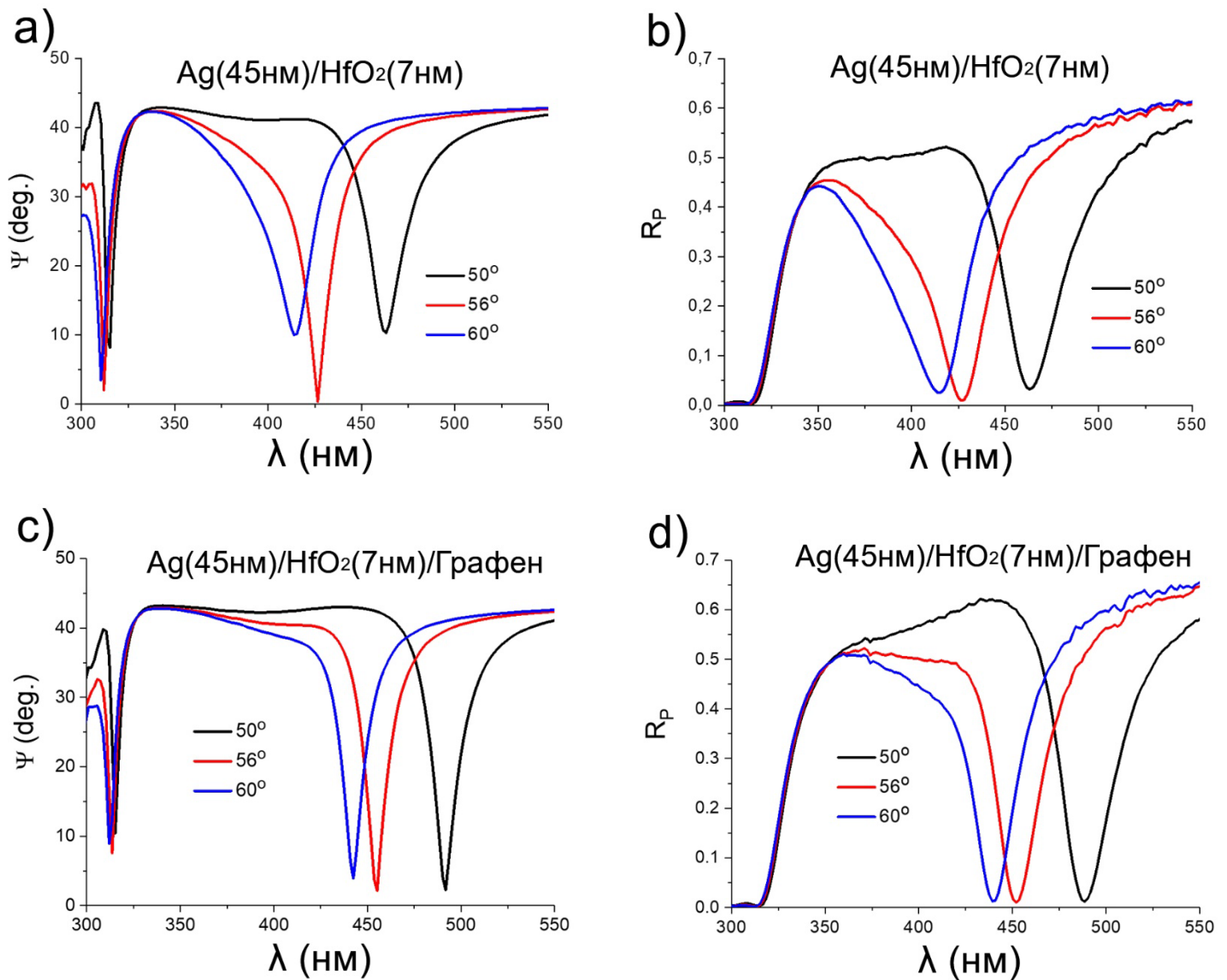


Рисунок 3.3 Експериментальні дані, що демонструють залежність еліпсометричних функцій $\Psi(\lambda)$ і р-поляризованої відбивної здатності в межах конфігурації Кречмана. Зокрема, для гібридних тонких плівок, що складаються з HfO₂ (7 нм)/Ag (47 нм), як показано на (a) і (b), а також для графену/HfO₂ (7 нм)/Ag (47 нм), як показано на (c) і (d). Ці графіки показують залежність як від кута падіння, так і від довжини хвилі світла.

Вузькі провали як у спектрах відбиття, так і в спектрах Ψ спостерігаються на $\lambda \sim 310$ нм при всіх кутах падіння, як показано на рисунку 3.3. Ця особливість при $\lambda \sim 310$ нм може бути пов'язана з двома явищами: міжзонними переходами d-електронів поблизу рівня Фермі в плівках срібла, на які впливає наявність тонкого діелектричного шару, та об'ємним плазмонним резонансом у сріблі, що було показано в роботі [165]. Також важливо відзначити, що включення графену не призводить до суттєвого погіршення якості чутливості ППР, як це видно з рисунків

3.2 і 3.3. Така стабільність якості ППР у випадку додавання графену, ймовірно, пов'язана з орієнтацією посиленних полів ППР, які є перпендикулярними до поверхні графену/діелектрика/металу, таким чином не індукуючи сильних струмів у шарі графену.

Слід зазначити, що найпростіший метод точного налаштування спектрального положення ППР-відгуку полягає у зміні кута падіння світлового випромінювання на зразок. На рисунках 3.2а і 3.3а,b, як правило, спостерігається, що для гібридних наноструктур $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ існує лише одна точка перетину кривих дисперсії Ψ фотонів і дисперсії ППР. Однак для наноструктур графен/ $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ оптичний відгук може суттєво змінюватися залежно від кута падіння світла, оскільки різні моди плазмонного резонансу на межі поділу HfO_2 і $\text{Cu}(\text{Ag})$, а також між графеном і HfO_2 можуть збуджуватися в різних спектральних діапазонах. Отже, це дозволяє значно розширити кутові/спектральні діапазони, де існують високоякісні поверхневі плазмонні резонанси, особливо у видимому діапазоні, як показано на рисунках 3.2b, 3.3c,d.

Профіль відбивної здатності ППР (Ψ спектра) слугує індикатором для оцінки якості SPR в наноструктурах графен/ $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$. Спектральна ширина провалу відбиття SPR на половині мінімуму (FWHM), позначена як $\Delta\lambda_{\text{SPR}}$, є найширшою для бішару на основі плівок Cu (див. рис. 3.2). Вужчий провал свідчить про більшу відстань поширення електромагнітної моди. Навіть у випадку найширших резонансів SPR, що спостерігаються тут у бішарах метал-діелектрик, ширина є меншою, ніж $\sim \Delta\lambda_{\text{SPR}} \sim 30 \text{ nm}$ (див. табл. 1), що є типовим значенням для ширини $\Delta\lambda_{\text{SPR}}$, яка зазвичай спостерігається для ППР на межі розділу Cu -повітря [154].

Добротність розглянутих наноструктур значно варіюється від максимального значення $\sim Q \sim 35$ для наноструктури графен/ HfO_2/Ag до мінімального значення близько $Q \sim 20.5$ для структур HfO_2/Cu . Ця оцінка ґрунтується на еліпсометричній залежності, як показано на рисунках 3.2 і 3.3 і детально описано в таблиці 1. Тут добротність Q визначається як $Q = \lambda_{\text{SPR}} / \Delta\lambda_{\text{SPR}}$, де λ_{SPR} представляє резонансну

довжину хвилі, що відповідає мінімуму SPR, а $\Delta\lambda_{SPR}$ є повною шириною при половині максимуму (FWHM) резонансної кривої.

Фактори якості перевершують ті, що спостерігаються для плівок чистого золота (Au), срібла (Ag) і міді (Cu) з ППР у синьо-червоному діапазоні довжин хвиль. Поведінка, що спостерігається в резонансному положенні та ширині хвилі, підкреслює, що характеристики розповсюдження ППР є дуже чутливими до вибору металу та діелектричних матеріалів, що використовуються в бішарі. Дана чутливість підкреслює важливість вибору матеріалу при розробці наноструктур для конкретних застосувань ППР.

Актуальним є дослідження впливу додаткових тонких шарів HfO_2 або графену/ HfO_2 на оптичні та електронні властивості плівок срібла (Ag) і міді (Cu). Припускається, що додатковий діелектричний шар зменшує густину вільних електронів у високопровідних плівках Ag і Cu, тим самим змінюючи плазмову частоту отриманої гетероструктури. Для обґрунтування цієї гіпотези ми представляємо аналіз, який демонструє зв'язок між ефективними діелектричними проникностями гібридних наноструктур графен/ HfO_2 /Cu(Ag) і якістю їхніх плазмонних резонансів.

У нашому підході ми розглядаємо стеки шарів як єдиний однорідний шар, враховуючи відносну тонкість верхнього діелектричного шару (HfO_2 або графен/ HfO_2 при 7 нм) порівняно з довжиною хвилі зондування і скін-шаром. Таке спрощення дозволяє більш легко аналізувати діелектричні властивості. На рисунку 3.4 представлено порівняння ефективної дійсної частини діелектричної функції, $\epsilon_1(\lambda)$, та оптичної провідності, $\sigma(\lambda)$, для різних наноструктур графен/ HfO_2 /Cu(Ag). Дані на цьому рисунку є принципово важливими для розуміння того, як додавання цих тонких шарів змінює фундаментальні електронні та оптичні властивості металевих плівок, що лежать в основі, і як ці модифікації корелюють зі спостережуваними змінами якості плазмонного резонансу.

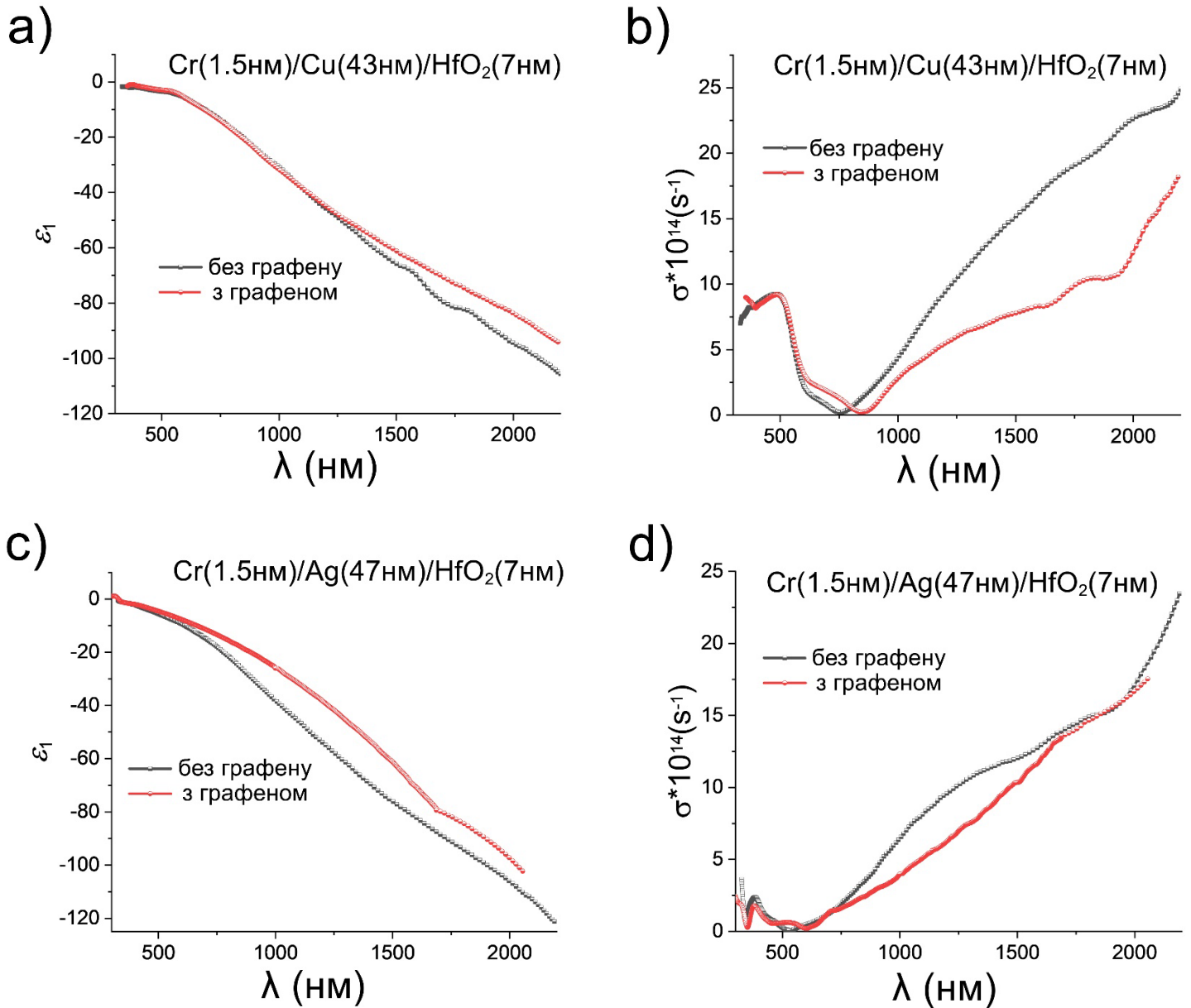


Рисунок 3.4 Експериментальні залежності оптичних властивостей для тонких плівок HfO₂(7 нм)/Cu(43 нм) та гібридних плівок Графен/HfO₂(7 нм)/Cu(43 нм): дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon_1(\lambda)$ та оптичної провідності $\sigma(\lambda)$ (a,b); та для тонких плівок HfO₂(7 нм)/Ag(47 нм) та гібридних плівок Графен/HfO₂(7 нм)/Ag(47 нм) (c,d).

Дослідження діелектричних функцій $\epsilon_1(\lambda)$ для цих наноструктур показує, що як для міді, так і для срібла, $\epsilon_1(\lambda)$ є плавними, монотонними функціями, які ефективно апроксимуються діелектричною проникністю Друде в частинах видимого та інфрачервоного (ІЧ) діапазонів, як описано рівнянням (3.6a). Поведінка оптичної провідності, $\sigma(\lambda)$, однак, є більш складною: вона досягає мінімуму при λ_{min} , а потім, при $\lambda > \lambda_{min}$, починає зростати і ближче узгоджується з прогнозами моделі Друде. Встановлено, що додавання графену до шарів HfO₂/Cu(Ag) зменшує як дійсну діелектричну проникність, $\epsilon_1(\lambda)$, так і оптичну провідність, $\sigma(\lambda)$, особливо в

ближній ІЧ-області. Це зменшення вказує на зменшення кількості електронних коливань, як зазначено в роботах [165].

Характерно, що поверхневий плазмонний поляритон (ППП) для досліджуваних наноструктур має пік не на мінімумі $\sigma(\lambda)$, а на більшій довжині хвилі, як це можна побачити, порівнюючи форму кривих на рис. 3.2 і 3.3 з кривими на рис. 3.4. Однак величина $\sigma(\lambda)$ при λ_{SPR} лише в кілька разів перевищує її мінімальне значення при $\sigma(\lambda_{\text{min}})$. Значення ефективної дійсної частини діелектричної функції $\varepsilon_1(\lambda)$ та оптичної провідності $\sigma(\lambda)$ при λ_{SPR} дають нам можливість оцінити довжину поширення ППП L_{SPP} для цих гібридних наноструктур за допомогою рівняння (3.4). Розраховані значення L_{SPP} для наноструктур графен/HfO₂/Cu(Ag) наведено в таблиці 1. Наші розрахунки передбачають найбільшу довжину поширення ППП, ~8,5 мкм, для тришарової структури графен/HfO₂/Ag. З точки зору плазмонних матеріалів, саме ця наноструктура має неабиякий потенціал, з поверхневим плазмонним резонансом у синій області, де графен-діелектричний шар не тільки захищає Ag від окиснення, але й значно покращує ППП властивості Ag.

Для глибшого розуміння ролі, яку відіграють $\varepsilon_1(\lambda)$ і дисперсія оптичної провідності $\sigma(\lambda)$, ми дослідили параметри Друде, такі як плазмова частота ω_p і частота релаксації γ , отримані з експериментальних даних $\varepsilon_1(\lambda)$ і $\sigma(\lambda)$ в ІЧ області. Для визначення параметрів Друде ω_p і γ підставляємо дані у рівняння (3.6), використовуючи спеціальний метод апроксимації. Такий підхід дає змогу точніше охарактеризувати плазмонні властивості цих складних наноструктур.

$$\varepsilon_1(\lambda) \approx 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (3.7a)$$

$$\sigma(\lambda) = \gamma \frac{\lambda^2}{4\pi\lambda_p^2} \quad (3.7b)$$

Для визначення плазмової частоти ω_p і частоти релаксації γ для наноструктур були використані відповідні формули та експериментальні дані. Плазмову частоту знаходили за формулою $\lambda_p = 2\pi c / \omega_p$. Рівняння (3.7a) було застосовано для

визначення ω_p шляхом аналізу кута нахилу $-\varepsilon_1(\lambda)$ відносно λ^2 . Аналогічно, рівняння (3.7b) було використано для визначення γ шляхом визначення кута нахилу $\sigma(\lambda)$ до λ^2 . Ці параметри Друде, ω_p і γ , були одержані та представлені в таблиці 1.

Аналіз показав, що значення плазмової частоти ω_p є вищими для наноструктур з графеновим покриттям. Це збільшення свідчить про підвищення концентрації електронів у межах зон провідності. І навпаки, частота релаксації γ демонструє помітне зменшення для багатошарових структур на основі срібла (Ag) порівняно з тими, що на основі міді (Cu). Частота релаксації вказує на розсіювання електронів провідності, на яке можуть впливати різні фактори, такі як дефекти, поверхневі стани та коливання кристалічної ґратки.

Спостережуване збільшення частоти релаксації γ для наноструктур з моношаром графену пояснюється додатковим розсіюванням електронів на границях розділу між шаром HfO_2 і моношаром графену, а також на поверхневих дефектах. Таким чином, наявність графену не тільки змінює фізичну структуру цих шарів, але й має значний вплив на їхні електронні взаємодії та характеристики.

Таблиця 1. Залежність добротності $Q = \lambda_{\text{spr}} / \Delta\lambda_{\text{spr}}$ (λ_{spr} - довжина хвилі поверхневого плазмонного резонансу, а $\Delta\lambda_{\text{spr}}$ - повна ширина резонансу в напівмінімумі) і довжини поширення SPP L_{SPP} від макроскопічних характеристик: діелектричної проникності $\varepsilon_1(\lambda)$ і оптичної провідності $\sigma(\lambda)$ при $\sigma(\lambda)$ і мікроскопічних характеристик: плазмової і релаксаційної частот ω_p і γ .

Наноструктура	Параметри ППП			Макроскопічні характеристики		Мікроскопічні характеристики		Довжина поширення
	λ_{spr} (нм)	$\Delta\lambda_{\text{spr}}$ (нм)	$Q = \lambda_{\text{spr}} / \Delta\lambda_{\text{spr}}$	$\varepsilon_1(\lambda_{\text{spr}})$	$\sigma_1(\lambda_{\text{spr}}) \times 10^{14}$ (с ⁻¹)	$\omega_p^2 \times 10^{30}$ (с ⁻¹)	$\gamma \times 10^{14}$ (с ⁻¹)	L_{SPP} (мкм)
HfO ₂ (7нм)/Ag(47нм)	427	17	25	-3.35	0.95	48.3	1.31	3.4 ($\lambda=427$ нм)
Графен/HfO ₂ (7нм)/Ag(47нм)	455	13	35	-3.57	0.43	94.5	2.13	8.5 ($\lambda=455$ нм)
HfO ₂ (7нм)/Cu(43 нм)	602	25	24	-5.92	2.15	143	7.7	5.8 ($\lambda=602$ нм)
Графен/ HfO ₂ (7нм)/Cu(43нм)	614	30	20.5	-6.69	2.65	211	13.1	6.4 ($\lambda=614$ нм)

Дисперсія типу Друде дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon_1(\lambda)$ та оптичної провідності $\sigma(\lambda)$ в інфрачервоній (ІЧ) області (1-2,5 мкм) має основний вплив на визначення властивостей ППР. До досягнення резонансу $\sigma(\lambda)$ мінімальні допустимі значення $\sigma(\lambda)$ в значною мірою обмежуються плазмовою частотою ω_p , а не частотою релаксації γ , як показано в Таблиці 1.

Виявлено, що як довжина поширення СП (яка корелює з шириною резонансів або провалів ППР), так і ефективність збудження (пов'язана з глибиною цих провалів) сильно залежать від складу активних шарів, а також від їхніх ефективних мікроскопічних оптичних характеристик, ω_p і γ . З наведених даних помітно, що в наноструктурі графен/HfO₂/Ag відношення ω_p^2/γ (з коефіцієнтом масштабування 44,7) є більшим, ніж у HfO₂/Ag (~37), HfO₂/Cu (~19) і графен/HfO₂/Cu (~16), як показано в табл. 1. Це вказує на те, що виникнення сильного ППР у стабільних наноструктурах графен/HfO₂/Cu(Ag) визначається конкурентною взаємодією між двома мікроскопічними параметрами: плазмовою частотою ω_p та ефективною частотою релаксації γ . Ця взаємодія призводить до вищих значень дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon_1(\lambda)$ та нижчих значень оптичної провідності $\sigma(\lambda)$ на довжині хвилі поверхневого плазмонного резонансу.

Серед досліджених наноструктур на основі срібла мають найменшу частоту релаксації γ і $\sigma(\lambda)$ у синій області, що робить їх найефективнішими як елементи плазмонних сенсорів на оптичних частотах. Таким чином, гібридний багатошаровий шар графен/HfO₂/Ag виявляється кращим плазмонним матеріалом у видимому діапазоні порівняно з альтернативами на основі золота або міді. Цей висновок підкреслює значний потенціал наноструктур на основі срібла, особливо в поєднанні з графеном і HfO₂, у розвитку технологій плазмонного зондування в оптичному спектрі.

Нещодавня демонстрація унікального плазмонного відгуку багатошарового стеку, що складається з оксиду графену та високим показником заломлення та

поліметилметакрилату (PMMA) з низьким показником заломлення [166], пропонує цікаву паралель до структур, розглянутих у нашому дослідженні. Тут HfO_2 , оксид з високим показником заломлення ($n(\text{HfO}_2) \approx 2$), поєднується з плазмонними металами, такими як Ag і Cu, які мають нижчу реальну частину показника заломлення ($n(\text{Cu}, \text{Ag}) < 1$, в діапазоні довжин хвиль від 350 нм до 750 нм). Ця комбінація відображає розширену систему з високим і низьким показником заломлення мультистеку GO-PMMA.

Аналогічно, в роботі [167] запропоновано використання наногібридів метал-діелектрик для підсилення оптичного поля, де діелектричний компонент на основі оксиду графену підсилює електромагнітне поле ППП нанодротів Ag за рахунок когерентного збудження π -плазмонів GO. Крім того, було виявлено, що додавання декількох шарів двовимірних (2D) матеріалів, таких як графен, поверх плівок благородних металів може призвести до покращення підсилення електричного поля на межі вимірювання, а отже, до підвищення чутливості. Таке підвищення чутливості було доведено в дослідженнях [168,169] які були зосереджені на плівках срібла, покритих тонкими (<10 нм) діелектричними шарами з високими показниками заломлення.

Слід зазначити, однак, що більшість досліджень чутливості гібридних гетероструктур благородних металів/2D-напівпровідників/графену носили теоретичний характер. Незважаючи на це, практичне значення і потенційне застосування цих результатів у таких галузях, як оптичне зондування і нанофотоніка, є значним. Можливість маніпулювати плазмонними властивостями та покращувати їх за допомогою нашарування матеріалів зі змінним показником заломлення відкриває нові шляхи для розробки високочутливих та ефективних оптичних пристроїв.

Висновок до розділу 3

У розділі продемонстровано високоефективні плазмові пристрої на основі структури $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ як з додатковими графеновими моношарами, так і без них. Тонкі тришарові плівки графен/ $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ зберігають відмінні плазмонні

властивості чистого Ag або Cu і водночас значно перевершують тонкі плівки чистого Ag(Cu) з погляду тривалої термічної і хімічної стабільності, а також високої якості поверхневих плазмонних резонансів. Також ми зосередилися на дослідженні оптичних властивостей високоякісних плівок Cu(Ag) з додаванням крихітного тонкого діелектрично-графенового шару. Було продемонстровано, що наноструктури графен/HfO₂/Cu(Ag) зберігають дисперсійні властивості дійсної діелектричної проникності $\epsilon_1(\lambda)$ та оптичної провідності $\sigma(\lambda)$ у видимій та ІЧ-області порівняно з чистими плівками Cu та Ag. Продемонстровано відповідність експериментальних даних моделі вільних електронів Друде і сильну кореляцію між частотами плазми і релаксації та якістю ППР. Таким чином, регулюючи товщину плазмонного металу і дуже тонкого діелектрично-графенового шару, можна суттєво модифікувати оцінкові значення вищезгаданих електронних характеристик ефективної гібридної наноструктури. Комбіновані наноструктури демонструють нові діелектричні функції, які забезпечують високу якість ППР і більшу довжину поширення ППП. Отримані результати демонструють, що тришарові структури графен/HfO₂/Ag є найперспективнішою плазмонною наноструктурою для біосенсорних застосувань.

Розділ 4 Дослідження оптичних феноменів у шаруватих d-металевих наноструктурах

4.1 Оптичні властивості шаруватих d-металевих структур з верхнім шару графену або оксидів титану чи гафнію.

Благородні метали, такі як Cu і Ag мають значний потенціал для застосування в плазмониці. Одним з важливих факторів, що обмежують використання їх плазмонних характеристик, є окиснення в рідких середовищах. Для захисту металевих шарів від окислення в атмосфері повітря/рідини, їх часто покривають діелектричним шаром. В розділі 3 було показано, що плазмонні наноструктури на основі Cu(Ag) можуть бути використані як ефективні і чутливі біосенсиори при їх покритті зверху моношаром графену.

Зазвичай плазмонні біосенсиори призначені для моніторингу та аналізу взаємодії між цільовим аналізом, отриманим з біологічних зразків (наприклад, антигени, білки, пептиди, сегменти ДНК і РНК), і його селективно іммобілізованим рецептором на поверхні (наприклад, антитіла, білки і пептиди) [170]. Традиційні методи біосенсорики покладаються на флуоресценцію або радіоактивні мітки для виявлення біомолекулярного зв'язування [1].

Надзвичайні оптичні, електричні та фізичні властивості графену роблять його ідеальним верхнім шаром для різних зразків, особливо в галузі біосенсорики [171]. Графен – це двовимірний вуглецевий шар товщиною в один атом зі структурою гексагональних щільних сотоподібних решіток. Висока провідність графену і його статус двовимірного матеріалу з безмасовими ферміонами Дірака сприяють його високій чутливості в біосенсоріці [172]. Дані сенсори можуть застосовуватись в різних галузях, таких як біомедична діагностика, моніторинг навколишнього середовища та виявлення хімічних речовин [173].

З цієї точки зору доцільно використовувати графен/TiO₂(Al₂O₃) як матеріал верхнього шару для прототипу гетероструктури біосенсора. Матеріали з покриттям

TiO₂ демонструють фотокаталітичні ефекти очищення, ефективно розщеплюючи органічні молекули, наприклад стерінову кислоту до CO₂ під впливом УФ світла [174]. Ця властивість дозволила створити поверхні, що самоочищуються. Завдяки своїй широкій забороненій зоні, TiO₂ потребує великої кількості енергії для збудження, що в кінцевому підсумку зумовлює необхідність використання УФ-світла для оптимальної передачі енергії [175]. Тонкі плівки алюмінію оксиду (Al₂O₃) мають різні важливі характеристики, такі як висока оптична прозорість, стійкість до стирання і корозії, значна хімічна і термічна стабільність і широка заборонена зона [176]. Завдяки цим унікальним властивостям вони широко використовуються в приладах оптоелектроніки та мікроелектроніки як ізоляційні шари, довговічні захисні покриття поверхні [177].

Модель Таунца - Лоренца (ТЛ), надійна модель для оцінки оптичних характеристик, особливо корисна для неупорядкованих матеріалів. Цей метод призначений для моделювання поглинання в УФ спектрі, задовольняючи потребу в глибокому розумінні оптичних особливостей матеріалів, які проявляють прозорість при довгих довжинах хвиль, але поглинають в УФ спектрі.

В основі методу ТЛ лежить поєднання стандартної моделі осцилятора Лоренца із забороненою зоною, запропонованою Джеллісоном і Модіном [178], який зазвичай використовується для аморфних матеріалів.

Смуга поглинання в уявній частині діелектричної проникності визначається як:

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 + E_0^2)^2 + E^2C^2} \frac{1}{E}, & E > E_g \\ 0, & E \leq E_g \end{cases} \quad (4.1)$$

Осцилятор ТЛ позначається як A , C , та E_0 , що представляють його амплітуду, положення та розширення відповідно. Заборонена зона Таунца позначено через E_g .

Крім того, модель ТЛ дотримується закону Таунца для уявної частини діелектричної проникності матеріалу поблизу його забороненої зони.

Універсальність та адаптивність моделі Таунца-Лоренца роблять її цінним інструментом у галузі матеріалознавства, зокрема для оцінки та розуміння оптичних характеристик аморфних металів[179].

Модель ефективного середовища (МЕС)

Модель ефективного середовища (МЕС) є поширеним теоретичним методом у спектроскопічній еліпсометрії для моделювання оптичних властивостей тонких плівок з урахуванням шорсткості їхньої поверхні. По суті, МЕС впорядковує складну, мікроскопічно шорстку поверхню зразка в плаский шар, що описується ефективною діелектричною функцією [180]. МЕС досягає успіху в перетворенні складних мікроскопічних нерівностей поверхні в більш керовану і придатну для аналізу форму. Таким чином, він спрощує процес оцінки ефективної діелектричної проникності шорсткого поверхневого шару, полегшуючи аналіз оптичних властивостей матеріалу, зберігаючи при цьому розумний рівень точності.

Наближення ефективного середовища, подібно до наближення когерентного потенціалу в теорії твердого тіла, є одним з основних наближень для з'ясування ефективних параметрів високонеоднорідних композитних середовищ [181].

Метод головного кута

Коли падаюче лінійно поляризоване світло взаємодіє з полірованою металевою поверхнею, відбите світло стає еліптично поляризованим. Амплітуди р- і s-компонентів відбитої хвилі пов'язані з амплітудами падаючої хвилі формулами Френеля:

$$\tilde{R}_s = -E_s \frac{\sin(\varphi - \tilde{\chi})}{\sin(\varphi + \tilde{\chi})} \quad \tilde{R}_s = |R_s| e^{i\delta_s} \quad (4.2)$$

$$\tilde{R}_p = E_p \frac{\operatorname{tg}(\varphi - \tilde{\chi})}{\operatorname{tg}(\varphi + \tilde{\chi})} \quad \tilde{R}_p = |R_p| e^{i\delta_{ps}} \quad (4.3)$$

При відбиванні різниця фаз $\Delta = \delta_p - \delta_s$, як правило, відхиляється як від нуля, так і від додатних значень. Таким чином, при взаємодії лінійно поляризованого світла

з металевою поверхнею результуюча поляризація, як правило, набуває еліптичного характеру

$$\frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{i\Delta} = \operatorname{tg}\psi e^{i\Delta} = \llbracket \rho = \operatorname{tg}\psi \rrbracket = \rho e^{i\Delta} \quad (4.4)$$

Формули для визначення оптичних констант можна узагальнити. Для цього вводиться кут падіння $\varphi = \bar{\varphi}$, при якому $\Delta = 90^\circ$ і досягається максимальна інструментальна точність. Основний кут падіння позначається як кут $\bar{\varphi}$ і він супроводжується головним азимутальним кутом, який є кутом $\bar{\psi}$ [182]. Це дає наступний результат для оптичних констант n і κ :

$$n = \operatorname{tg}\bar{\varphi} \sin\bar{\varphi} \cos 2\bar{\psi} \quad (4.5)$$

$$\kappa = \operatorname{tg}\bar{\varphi} \sin\bar{\varphi} \sin 2\bar{\psi} \quad (4.6)$$

Для отримання тонких плівок благородного металу Cu(Ag) використовувався метод електронно-променевого осадження (детально описано в розділі 2). Для запобігання окиснення плазмонних шарів Cu або Ag діелектричний шар з Al_2O_3 (TiO_2) також осаджували методом електронно-променевого випаровування без порушення вакууму між шарами Ag(Cu) і діелектричним шаром. Для створення зразків Cu(Ag)/графен/ TiO_2 (Al_2O_3) була використана багатоступенева процедура, що включає перенесення одношарового графену на двохшарову наноструктуру (даний процес описаний в розділі 3).

Вимірювання проводили за допомогою спектроскопічного еліпсометра Woollam M-2000F зі змінним кутом нахилу з діапазоном довжин хвиль 245-1690 нм і кутом падіння 45-90° [1]. Оптичні властивості зразків Cu(Ag)/ TiO_2 (Al_2O_3)/графену також досліджували за допомогою спектроскопічного еліпсометра Semilab SE-2000 в режимі високої роздільної здатності в діапазоні довжин хвиль від 275 до 2100 нм. В результаті отримано фазовий зсув $\Delta(\lambda)$ між p- і s-компонентами вектора

поляризації та азимут $\psi(\lambda)$ відновлення лінійної поляризації для наших зразків при постійному значенні кута падіння світла (70°) [2,8].

Для цього дослідження обрано зразки, представлені в Таблиці 4.1, які можна поділити на три групи.

Таблиця 4.1 Обрані зразки для дослідження

Група 1	Група 2	Група 3
Cr(1,5nm)/Cu(43nm)	Cr(1.5nm)/Cu(40nm)/TiO ₂ (7-8nm)	Cr(1,0nm)/Ag(45nm)/TiO ₂ (7nm)
Cr(1,5nm)/Cu(43nm)/Graphene	Cr(1,5nm)/Cu(40nm)/Al ₂ O ₃ (7nm)	Cr(1,5nm)/Ag(45nm)/Al ₂ O ₃ (7nm)
Cr(1,2nm)/Cu(55nm)/Graphene		
Cr(3,5nm)/Cu(40nm)/Al ₂ O ₃ (7nm)/Graphene		

З еліпсометричних вимірювань ми одержали значення оптичних властивостей досліджуваних зразків, включаючи показник заломлення (n), показник поглинання (κ) (рис. 4.1), а також дійсну (ϵ_1) та уявну (ϵ_2) частини діелектричної проникності (рис. 4.2) [2,14].

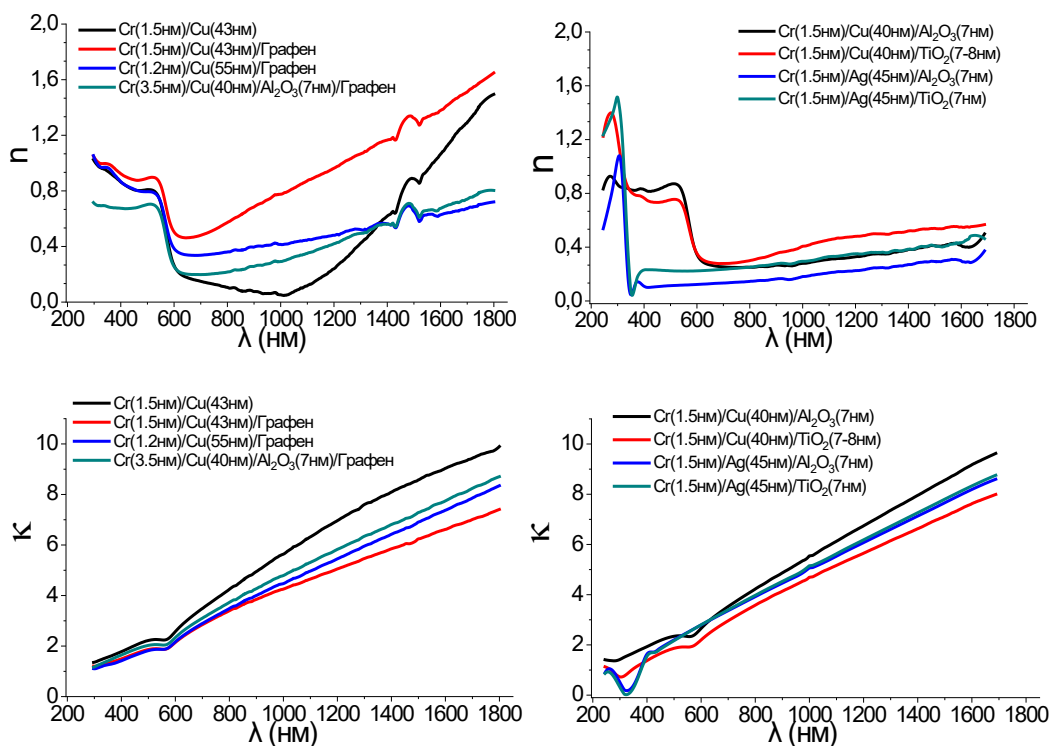


Рисунок 4.1 Залежність показника заломлення (n) та показника поглинання (κ) для структур Al₂O₃/TiO₂/Графен-Cu(Ag) від довжини хвилі світла (λ).

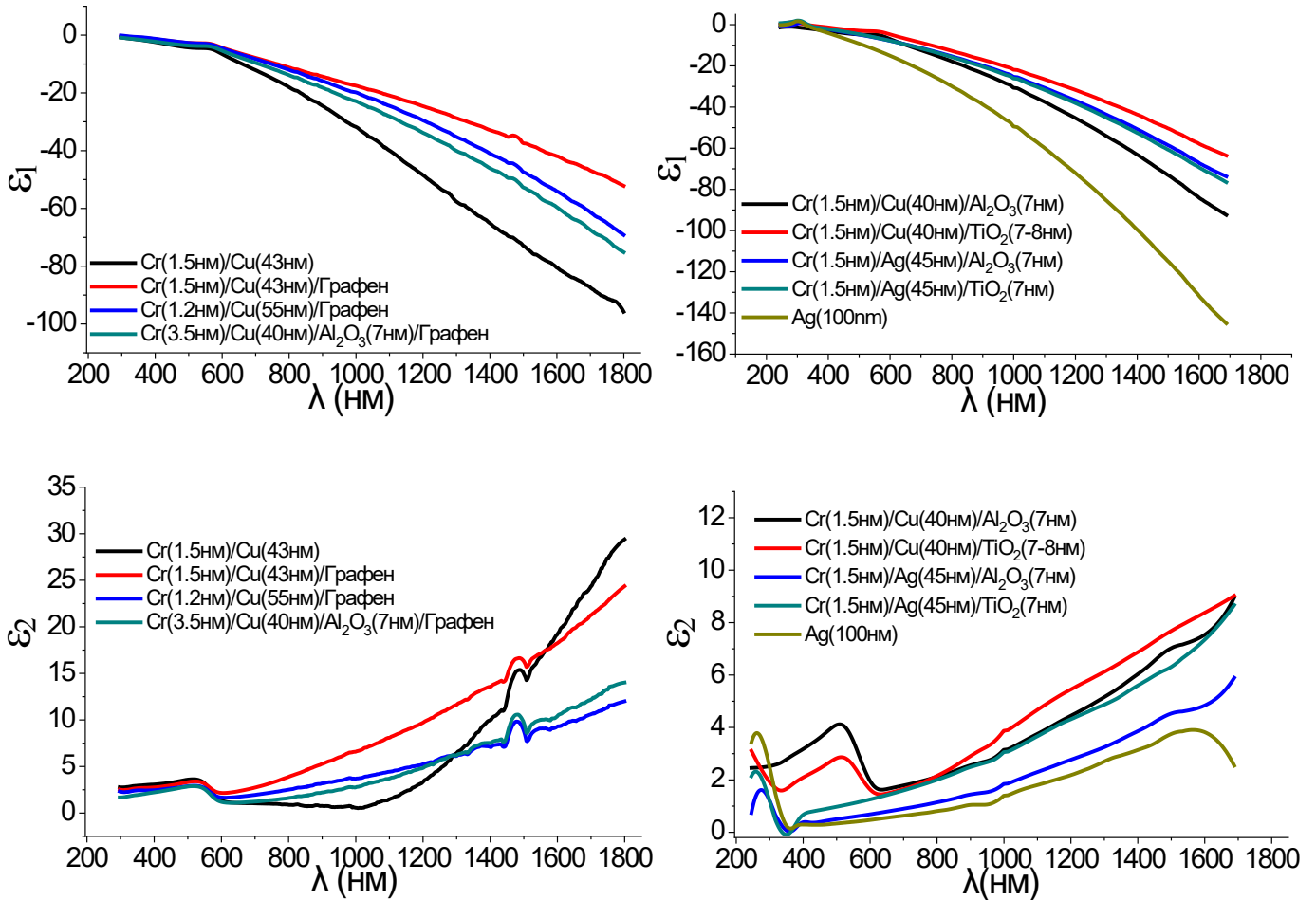


Рисунок 4.2 Залежність дійсної (ϵ_1) та уявної (ϵ_2) частини діелектричної проникності для структур Al₂O₃/TiO₂/ Графен -Cu(Ag) від довжини хвилі світла (λ).

Група 1: Дослідження фокусується на впливі товщини шару міді та додавання графену як верхнього шару для зміни оптичних властивостей.

Як видно з Рис.4.1, характерною особливістю отриманих залежностей є те, що в околі довжини хвилі $\lambda=550$ нм, де внутрішньозонні електронні переходи починають переважати над міжзонними, спостерігається зростання поглинання в ближньому ІЧ діапазоні. Значення k зростають при збільшенні λ , що свідчить про зростання поглинання в ближній інфрачервоній області порівняно з видимою. Наявність слабких мінімумів у видимій області вказує на резонансний характер поглинання таких зразків за рахунок міжзонних електронних переходів і також може бути частково пов'язана з плазмонним збудженням. Можна також бачити (рис.4.1), що додавання графену до плівок Cu модифікує як значення n , так і k , що

пов'язано з високою провідністю графену та зміною густини вільних електронів у гібридних наноструктурах. Велика товщина шару міді, вкритого моношаром графену, також суттєво змінює оптичні властивості, що призводить до зменшення n і збільшення k (рис. 4.1). Також додавання графену до плівки на основі міді призвело до зростання величини n . Цікаво відзначити, що поведінка кривих $n(\lambda)$ подібна для плівки на основі міді з більшою товщиною ($d = 55$ нм), покритої графеном, і зразка з $d = 40$ нм міді з оксидом Al_2O_3 ($d = 7$ нм) і графеном.

У тришаровій структурі $Cu/Al_2O_3/графен$ оптичні властивості лише незначно змінюються порівняно з двошаровою структурою $Cu/графен$ (рис. 4.1 і 4.2). Цей результат свідчить про те, що додаткові границі поділу, пов'язані з тонкою діелектричною плівкою Al_2O_3 , не впливають на характер коливань вільних електронів. Оксидний шар сприяє зменшенню втрат у наноструктурі $Cu/Al_2O_3/графен$ і може впливати на ефективність збудження плазмонів.

Крім того, аналіз залежностей n , k та ϵ_1 , ϵ_2 (рис. 4.1 і 4.2) дозволяє зробити висновок, що для гібридних наноструктур на основі Cu ці функції можуть бути апроксимовані діелектричною проникністю Друде в червоній частині видимого та ІЧ діапазонів.

Дійсна частина діелектричної проникності для шаруватих наноструктур на основі Cu стає від'ємною в широкому діапазоні довжин хвиль від видимої до ближньої інфрачервоної області, що характерно для типових металів у цьому спектральному діапазоні, як показано на рис. 4.2. Це означає, що для таких шаруватих наноструктур у видимому та ближньому ІЧ діапазонах можна створити умови для збудження поверхневого плазмонного резонансу (від'ємне значення ϵ_1 та мале значення ϵ_2)[2].

Група 2 - Оцінка впливу додавання на верхній шар міді оксидів TiO_2 і Al_2O_3 .

Оптичні властивості двошарових структур $Cu/Al_2O_3(TiO_2)$ демонструють помітну особливість в околі 600 нм на спектральній залежності $n(\lambda)$ (рис. 4.1).

Присутність таких оксидів забезпечує згладжування дійсної частини показника заломлення в спектральному інтервалі 1000-1700 нм порівняно з відповідною залежністю для Cr(1.5нм)/Cu(43нм). Слід зазначити, що шар покриття TiO₂ сприяє більш вираженому зростанню $n(\lambda)$, ніж Al₂O₃, ймовірно, через власний вищий показник заломлення, що може призвести до затримання світла в результаті внутрішнього відбивання.

Значення поглинальної частини, k , загалом зростає для всіх досліджуваних зразків зі збільшенням довжини хвилі і досягає найбільшого поглинання у випадку зразка, покритого тонким шаром Al₂O₃. Якщо порівняти оптичні властивості Cu(43 нм)/графен і Cu(40 нм)/Al₂O₃(TiO₂), то можна виявити однакове зростання значень k в широкому діапазоні довжин хвиль, особливо в ближній ІЧ-області (рис.4.1), що вказує на переважаючий внесок вільних електронів провідної зони Cu.

На рис. 4.2 наведено залежності дійсної ϵ_1 та уявної частин ϵ_2 діелектричної проникності для шаруватих структур Cu/Al₂O₃(TiO₂), де показано плазмону поведінку у видимому діапазоні виготовлених плівок, оскільки від'ємні значення ϵ_1 сильно зростають, а ϵ_2 не є великими. Шаруваті структури Cu/Al₂O₃ як плазмонний матеріал є більш якісними через менші значення ϵ_2 і більші абсолютні значення ϵ_1 [2].

Група 3 - Оцінка впливу додавання на верхній шар Ag оксидів TiO₂ і Al₂O₃.

Вимірний комплексний показник заломлення шаруватих структур Cr/Ag/TiO₂ і Cr/Ag/Al₂O₃ показано на рис.4.1. Виявлено, що дійсна частина показника заломлення n є більшою для структури Cr/Ag/TiO₂ порівняно з Cr/Ag/Al₂O₃, тоді як поглинаюча частина k є приблизно однаковою для обох плівок. Обидві частини показника заломлення n і k зростають зі збільшенням довжини хвилі в області 400-1700 нм. Уявна частина показника заломлення, k , демонструє більші значення для зразків на основі Ag, ніж для зразків на основі плазмонного шару Cu в червоній та ближній ІЧ-області (порівняйте рис. 4.1). Така тенденція пояснюється більшим внеском внутрішньозонного електронного переходу в шаруватих структурах

Cr/Ag/Al₂O₃(TiO₂) порівняно з Cr/Cu/Al₂O₃(TiO₂). Можна зробити висновок, що область спектра для $\lambda > 500$ нм є дуже чутливою до зміни ефективних оптичних констант для плазмонних наноструктур. На кривих k і ϵ_2 в околі $\lambda \approx 320$ нм з'явився один яскраво виражений мінімум екстинкції (рис. 4.1 і 4.2). Цей провал може бути пов'язаний зі збудженням об'ємного плазмового резонансу в наноструктурах Cr/Ag/Al₂O₃(TiO₂). Об'ємний плазмовий резонанс, який виникає з $\epsilon_1 \approx 0$ і малих значень $\epsilon_2 \ll 1$ (тобто $n \approx i$ і $k \ll 1$) [154], спостерігається для наноструктур на основі Ag, але не для Cu (рис. 4.2). У плівці чистого срібла плазмовий резонанс, як правило, не може бути передбачений теорією вільних електронів і, за отриманими вимірами, зміщений у бік більшої довжини хвилі порівняно з наноструктурами Cr/Ag/Al₂O₃(TiO₂) (рис. 4.2). Сильна залежність ϵ_1 зі збільшенням довжини хвилі для чистої плівки Ag (100 нм) демонструє друдевський тип провідності і високу концентрацію вільних електронів. Крім того, додавання тонкого діелектричного шару поверх плазмонної плівки Ag сильно модифікує оптичний відгук і змінює густину вільних електронів. Шарувата наноструктура Ag/TiO₂ демонструє вищий рівень поглинання, ніж зразок, який містить шар Al₂O₃. Це може бути пов'язано з вищим показником заломлення TiO₂ порівняно з оксидом алюмінію. Можна припустити, що діелектричний шар з високим реальним n може створювати сильніший екрануючий ефект для локального електричного поля на межі метал-діелектрик. Ці результати узгоджуються з роботою [130], де було продемонстровано високоефективні плазмонні пристрої на основі Cu(Ag)/HfO₂ за рахунок підсилення плазмонного резонансу чистого Ag або Cu ППР шляхом додавання високозаломлюючого тонкого діелектричного шару і моношару графену.

Наступним кроком використання МЕС для опису експериментальних оптичних властивостей досліджуваних зразків. У цьому наближенні замінено багат шаровий зразок однорідним і неперервним поглинаючим напівнескінченим середовищем. МЕС використовувалася в обмеженій вузькій області довжин хвиль, що є важливим з точки зору спостереження збудження ППР і еліпсометричного параметра $\cos\Delta=0$. Остання умова є важливою, оскільки дозволяє визначити еліпсометричні

характеристики Ψ і Δ з максимально можливою експериментальною точністю і послідовно оцінити комплексний показник заломлення. Протестовано МЕС для прогнозування оптичних властивостей складних багатошарових систем, які можуть бути використані при розробці високоефективних ППР-подібних сенсорів з необхідними характеристиками. Для відокремлення внеску міжзонного та внутрішньозонного переходу електронів у результуючі оптичні властивості було використано модель ТЛ [2].

З еліпсометричних залежностей Δ від довжини хвилі та кута падіння встановлено, що кут $\varphi = 70^\circ$ є кутом Псевдо-Брюстера для шаруватих наноструктур. Показник заломлення (n) та показник поглинання (κ) були визначені за оптичними даними окремих шарів та їх товщини за формулами (10) та (11) в МЕС рис.4.3 та таблиці 4.2.

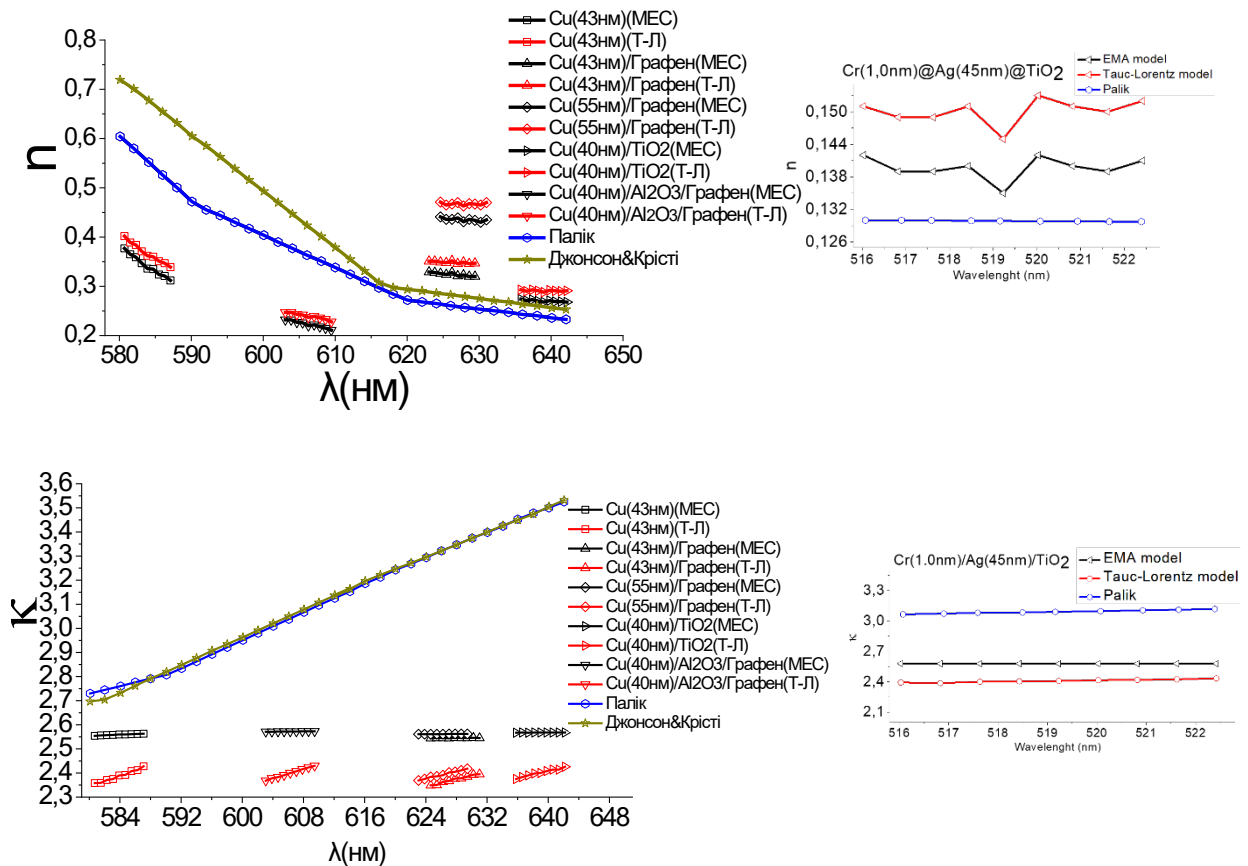


Рисунок 4.3 Порівняння показника заломлення (n) і коефіцієнта поглинання (κ) для МЕС і моделі ТЛ в залежності від довжини світлової хвилі (λ).

Таблиця 4.2 - Порівняння результатів визначення показника заломлення (n) та коефіцієнта поглинання (κ) для МЕС та ТЛ.

<i>Cr(1,5нм)/Cu(43нм)</i>					<i>Cr(1,5нм)/Cu(43нм)/Графен</i>					<i>Cr(1,2нм)/Cu(55нм)/ Графен</i>				
λ (нм)	n МЕС	n Т-Л	κ МЕС	κ Т-Л	λ (нм)	n МЕС	n Т-Л	κ МЕС	κ Т-Л	λ (нм)	n МЕС	n Т-Л	κ МЕС	κ Т-Л
580,7	0,377	0,402	2,554	2,358	624,6	0,441	0,471	2,544	2,349	623,0	0,329	0,351	2,561	2,369
581,5	0,365	0,389	2,556	2,359	625,4	0,436	0,465	2,545	2,350	623,8	0,328	0,351	2,561	2,375
582,3	0,359	0,384	2,557	2,371	626,2	0,436	0,467	2,545	2,363	624,6	0,326	0,349	2,561	2,384
583,1	0,347	0,371	2,558	2,375	627,0	0,439	0,470	2,544	2,367	625,4	0,324	0,348	2,561	2,386
583,9	0,336	0,362	2,560	2,390	627,8	0,431	0,463	2,546	2,377	626,2	0,328	0,352	2,561	2,391
584,7	0,335	0,360	2,560	2,392	628,6	0,436	0,468	2,545	2,378	627,0	0,321	0,346	2,562	2,402
585,5	0,324	0,351	2,561	2,408	629,4	0,434	0,467	2,545	2,385	627,8	0,323	0,349	2,562	2,405
586,3	0,321	0,347	2,562	2,412	630,2	0,430	0,465	2,546	2,393	628,6	0,320	0,346	2,562	2,411
587,1	0,312	0,339	2,563	2,428	631,0	0,435	0,470	2,545	2,395	629,4	0,320	0,347	2,562	2,418
<i>Cr(3,5нм)/Cu(40нм)/Al2O3(7нм)/ Графен</i>					<i>Cr(1.5нм)/Cu(40нм)/TiO2(7-8нм)</i>					<i>Cr(1,0нм)/Ag(45нм)/TiO2(7нм)</i>				
λ (нм)	n МЕС	n Т-Л	κ МЕС	κ Т-Л	λ (нм)	n МЕС	n Т-Л	κ МЕС	κ Т-Л	λ (нм)	n МЕС	n Т-Л	κ МЕС	κ Т-Л
603,1	0,232	0,247	2,571	2,368	635,8	0,274	0,293	2,567	2,375	516,0	0,142	0,151	2,578	2,392
603,9	0,232	0,247	2,571	2,378	636,6	0,271	0,290	2,568	2,383	516,8	0,139	0,149	2,578	2,386
604,7	0,227	0,243	2,572	2,383	637,4	0,273	0,293	2,567	2,390	517,6	0,139	0,149	2,578	2,399
605,5	0,226	0,242	2,572	2,391	638,2	0,270	0,291	2,568	2,398	518,4	0,140	0,151	2,578	2,403
606,3	0,220	0,237	2,572	2,400	639,0	0,268	0,288	2,568	2,400	519,2	0,135	0,145	2,578	2,407
607,1	0,222	0,239	2,572	2,407	639,8	0,271	0,292	2,568	2,408	520,0	0,142	0,153	2,578	2,415
607,9	0,218	0,236	2,573	2,416	640,6	0,269	0,291	2,568	2,414	520,8	0,140	0,151	2,578	2,418
608,7	0,215	0,233	2,573	2,423	641,4	0,269	0,290	2,568	2,414	521,6	0,139	0,150	2,578	2,423

Значення оптичної провідності $\sigma = n \cdot \kappa \cdot \nu$ та коефіцієнта відбиття $R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$ були розраховані на основі отриманих значень показників поглинання (κ) та заломлення (n) в рамках МЕС, рисунок 4.4 і 4.5 та таблиці 4.3.

На цьому рисунку представлено дані для σ і R , апроксимовані МЕС і ТЛ, а також додано для порівняння літературні дані робіт [174] та [154].

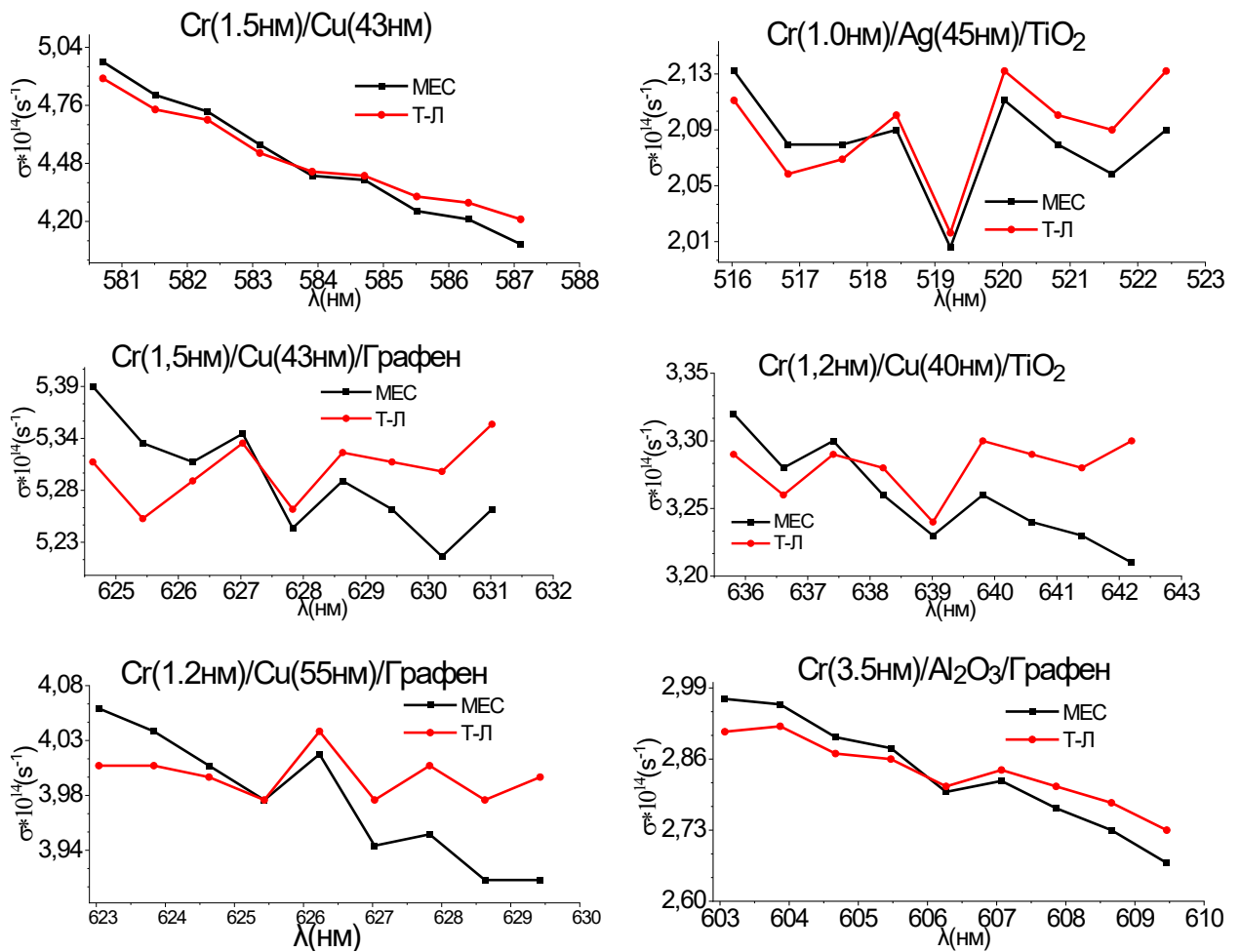


Рисунок 4.4 Порівняння оптичної провідності (σ) для МЕС та моделі ТЛ в залежності від довжини світлової хвилі (λ).

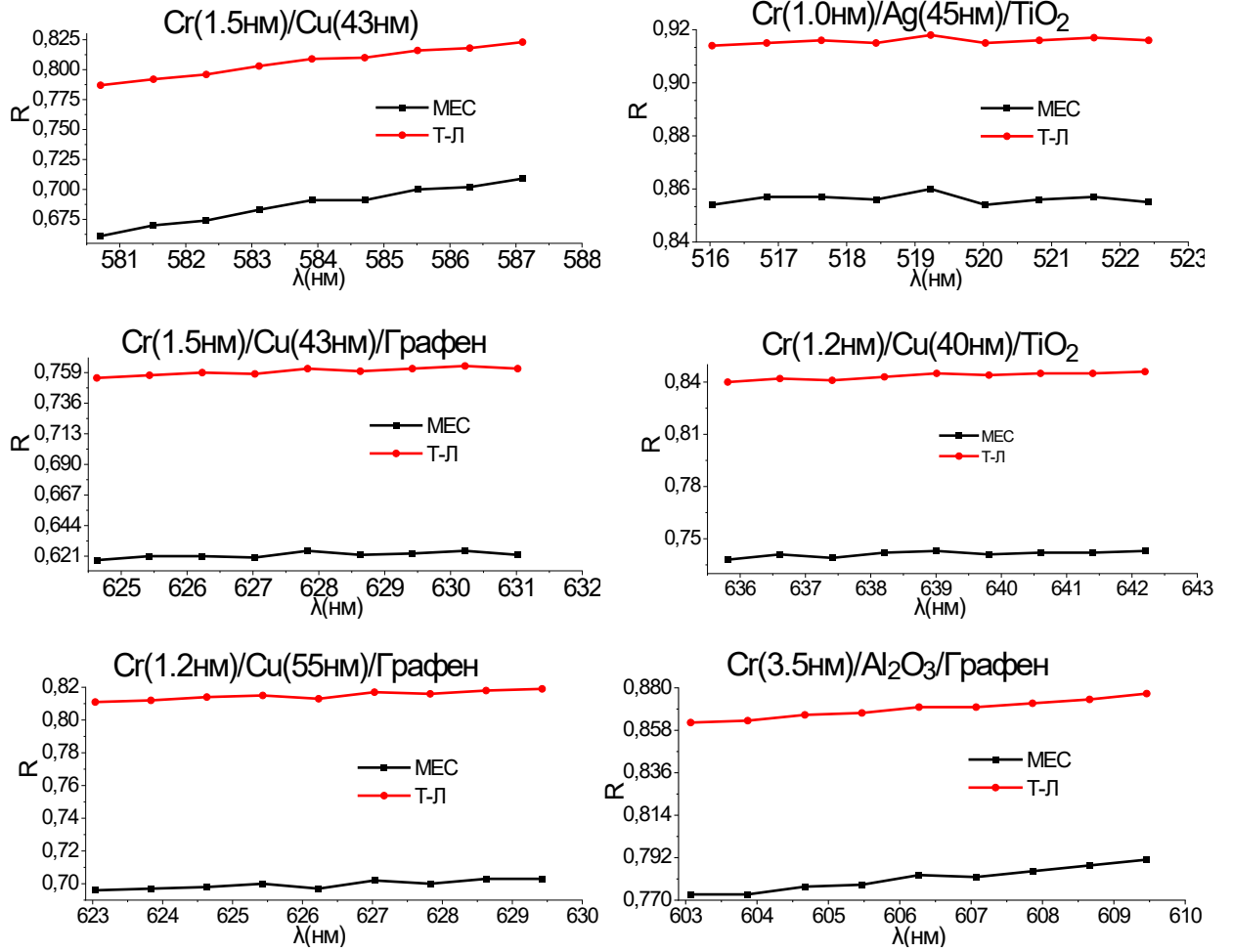


Рисунок 4.5 Порівняння показника відбиття (R) для МЕС та моделі ТЛ в залежності від довжини світлової хвилі (λ).

Таблиця 4.3 - Порівняння результатів оптичної провідності (σ) та показника відбиття (R) для МЕС та ТЛ

<i>Cr(1,5нм)/Cu(43нм)</i>					<i>Cr(1,5нм)/Cu(43нм)/Графен</i>					<i>Cr(1,2нм)/Cu(55нм)/Графен</i>				
λ (нм)	$\sigma \cdot 10^{14}$ МЕС	$\sigma \cdot 10^{14}$ Т-Л	R МЕС	R Т-Л	λ (нм)	$\sigma \cdot 10^{14}$ МЕС	$\sigma \cdot 10^{14}$ Т-Л	R МЕС	R Т-Л	λ (нм)	$\sigma \cdot 10^{14}$ МЕС	$\sigma \cdot 10^{14}$ Т-Л	R МЕС	R Т-Л
580,7	4,97	4,89	0,661	0,787	624,6	5,39	5,31	0,618	0,755	623,0	4,06	4,01	0,696	0,811
581,5	4,81	4,74	0,670	0,792	625,4	5,33	5,25	0,621	0,757	623,8	4,04	4,01	0,697	0,812
582,3	4,73	4,69	0,674	0,796	626,2	5,31	5,29	0,621	0,759	624,6	4,01	4,00	0,698	0,814
583,1	4,57	4,53	0,683	0,803	627,0	5,34	5,33	0,620	0,758	625,4	3,98	3,98	0,700	0,815
583,9	4,42	4,44	0,691	0,809	627,8	5,24	5,26	0,625	0,762	626,2	4,02	4,04	0,697	0,813
584,7	4,40	4,42	0,691	0,810	628,6	5,29	5,32	0,622	0,760	627,0	3,94	3,98	0,702	0,817
585,5	4,25	4,32	0,700	0,816	629,4	5,26	5,31	0,623	0,762	627,8	3,95	4,01	0,700	0,816
586,3	4,21	4,29	0,702	0,818	630,2	5,21	5,30	0,625	0,764	628,6	3,91	3,98	0,703	0,818
587,1	4,09	4,21	0,709	0,823	631,0	5,26	5,35	0,622	0,762	629,4	3,91	4,00	0,703	0,819
<i>Cr(3,5нм)/Cu(40нм)/Al2O3(7нм)/Графен</i>					<i>Cr(1,5нм)/Cu(40нм)/TiO2(7-8нм)</i>					<i>Cr(1,0нм)/Ag(45нм)/TiO2(7нм)</i>				
λ (нм)	$\sigma \cdot 10^{14}$ МЕС	$\sigma \cdot 10^{14}$ Т-Л	R МЕС	R Т-Л	λ (нм)	$\sigma \cdot 10^{14}$ МЕС	$\sigma \cdot 10^{14}$ Т-Л	R МЕС	R Т-Л	λ (нм)	$\sigma \cdot 10^{14}$ МЕС	$\sigma \cdot 10^{14}$ Т-Л	R МЕС	R Т-Л
603,1	2,97	2,91	0,773	0,862	635,8	3,32	3,29	0,738	0,840	516,0	2,13	2,11	0,854	0,914
603,9	2,96	2,92	0,773	0,863	636,6	3,28	3,26	0,741	0,842	516,8	2,08	2,06	0,857	0,915
604,7	2,90	2,87	0,777	0,866	637,4	3,30	3,29	0,739	0,841	517,6	2,08	2,07	0,857	0,916
605,5	2,88	2,86	0,778	0,867	638,2	3,26	3,28	0,742	0,843	518,4	2,09	2,10	0,856	0,915
606,3	2,80	2,81	0,783	0,870	639,0	3,23	3,24	0,743	0,845	519,2	2,01	2,02	0,860	0,918
607,1	2,82	2,84	0,782	0,870	639,8	3,26	3,30	0,741	0,844	520,0	2,11	2,13	0,854	0,915
607,9	2,77	2,81	0,785	0,872	640,6	3,24	3,29	0,742	0,845	520,8	2,08	2,10	0,856	0,916
608,7	2,73	2,78	0,788	0,874	641,4	3,23	3,28	0,742	0,845	521,6	2,06	2,09	0,857	0,917

Виявлено, що на результуючий комплексний показник заломлення (рис.4) сильно впливає товщина шарів благородних металів, наявність графену та вибір діелектричних матеріалів. Важливо зазначити, що МЕС може бути загалом надійним методом для прогнозування оптичної поведінки шаруватих тонких плівок в області збудження ППР. Порівняння експериментальних даних комплексного показника заломлення з апроксимованими МЕС і ТЛ (рис. 4.3) свідчить про те, що чутливість і точність МЕС перевищує підхід ТЛ, що збігається з висновком роботи [41]. Використовуючи високоточні значення n і k , отримані за допомогою МЕС, розраховано коефіцієнти відбиття, які представлені в таблиці 4.3.

Порівняння коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ та оптичної провідності $\sigma(\lambda)$ різних наноструктур $\text{Cu}(\text{Ag})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)/\text{графен}$ наведено на рис. 4.4. Дослідження відбивної здатності $R(\lambda)$ для цих наноструктур показує, що для обох типів мультишарів $R(\lambda)$ є злегка зростаючими монотонними функціями від довжини хвилі в зелено-червоній області спектра (рис. 4.5). Поведінка $\sigma(\lambda)$ є складнішою: вона досягає мінімуму при λ_{min} , а потім для $\lambda > \lambda_{min}$ зростає. Покриття графеном шарів $\text{Cu}(\text{Ag})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)$ зменшує оптичну провідність $\sigma(\lambda)$ для видимої області, що свідчить про зменшення кількості електронних зіткнень [1]. В околі мінімумів $\sigma(\lambda_{min})$ для досліджуваних наноструктур можна очікувати досягнення найсильніших сингулярностей у збудженні СПП, згідно з нашою роботою [1]. Виходячи з залежностей $\sigma(\lambda)$ у видимій області, можна припустити, що гібридні тонкі плівки срібло-діелектрик-графен мають вищу якість плазмонних резонансів, ніж тонкі плівки міді (порівняйте рис. 4.4 та 4.5 : найглибші мінімуми і вужчі напівширини мінімумів ППР) завдяки меншим значенням $\sigma(\lambda)$ і більшим абсолютним значенням ϵ_1 (рис. 4.2). Такі високі якісні СПП наноструктур на основі срібла можуть сприяти їхньому застосуванню у видимій та ближній інфрачервоній області як біосенсорів.

З точки зору електронної зонної структури в системах на основі Cu міжзонні переходи починаються приблизно на 600 нм, а в системах на основі Ag - приблизно

на 350 нм [183, 165]. Це означає, що для наноструктур на основі Ag теорія Друде для вільних електронів поширюється на ультрафіолетову область і, відповідно, можливість виникнення ППР в такому широкому спектральному діапазоні. Моделювання оптичних даних для цих двох наноструктур на основі Ag(Cu) з використанням підходів МЕС і ТЛ дозволяє оцінити зонні ефекти в електрон-електронній взаємодії в наноструктурах на основі Cu порівняно з ідеально вільними друде-подібними електронами на основі Ag в діапазоні ППР. Міжзонні електронні переходи для шаруватих структур Cu/Al₂O₃(TiO₂)/графен моделювали з використанням підходу ТЛ [184]. Ця модель задовільно описує оптичні властивості шаруватих структур Cu/Al₂O₃(TiO₂)/графен на границях між міжзонними та внутрішньозонними електронними переходами.

Покрито плазмонні метали Cu та Ag діелектриками з високим показником заломлення Al₂O₃ або TiO₂ і показано, що ці наноструктури можуть демонструвати підвищене поверхневе поглинання в області існування ППР. Такі діелектрики з високим показником заломлення Al₂O₃ або TiO₂ спричиняють зменшення потенціальних бар'єрів (робочої функції) металу і, як наслідок, збільшення кількості електронів, що просочуються з благородних металів Cu та Ag в діелектрики [168,169]. Крім того, перенесення електронів за рахунок різниці робочих функцій між діелектричними шарами і благородними металами Cu (Ag) може сприяти значному посиленню електричного поля на межі поділу фаз і, таким чином, призводити до підвищення чутливості у випадку біосенсорних застосувань. Варто зазначити, що, наприклад, робоча функція Cu (~5.22 eV) [185] є вищою, ніж у діелектриків Al₂O₃ (2,73 eV) та TiO₂ (2,1 eV) [168]. Ефект обміну електронами між благородними металами і верхніми шарами можна підсилити, якщо використовувати високопровідний моношар графену. Шкала розмірів такого переносу електронів виходить за межі екрануючої довжини Томаса-Фермі (характеристична довжина $L_c = v_F / \omega$, де v_F - швидкість Фермі електронів, а ω - частота світла). Для стандартних значень близько $v_F \sim 1.4 \times 10^6$ м/с результуюча хвиле векторна неузгодженість має масштаб $\Delta k \sim L_c^{-1}$ і становить близько 2 нм^{-1} для благородних металів на довжині хвилі 600 нм, що набагато більше, ніж хвилевектор

електромагнітної хвилі [186]. Цей процес є незначним на межі поділу метал - низькозаломлюючий елемент (наприклад, SiO_2) через високий бар'єр, однак він може бути значним на межі поділу метал - високозаломлюючий елемент (Al_2O_3 , TiO_2), яка була виготовлена в цьому дослідженні, і може призвести до збільшення енергії поверхневих плазмонів і звуження спектра поглинання [169].

Висновок до Розділу 4

У даному розділі досліджено вплив верхніх покриттів на оптичні властивості тонких шаруватих структур Cu (Ag). Зокрема, ми зосередились на впливі графену, оксиду титану (TiO_2) та оксиду алюмінію (Al_2O_3) як верхніх шарів. Оптичні характеристики шаруватих структур $\text{Cu}(\text{Ag})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)/\text{Графен}$ визначено на основі спектроскопії еліпсометрії. Показано, що експериментально спостережувані залежності еліпсометричних характеристик і відбивної здатності шаруватих тонких плівок можна пояснити на основі теорії МЕС з введенням ефективного комплексного показника заломлення і використанням коефіцієнтів Френеля для ефективно тонкої плівки на скляній підкладці. Встановлено, що ефективні оптичні константи досліджуваних наноструктур на основі мідь-діелектрик або срібло-діелектрик, визначені методом спектроскопічної еліпсометрії при головному куті падіння з максимально можливою експериментальною точністю, дуже чутливі до зміни товщини шарів та оптичних властивостей окремих шарів, що їх складають.

Додавання графену до шарів $\text{Cu}(\text{Ag})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)$ значно модифікувало оптичні характеристики, такі як показники заломлення та поглинання, а також оптичну провідність досліджуваних систем завдяки його унікальним оптоелектронним властивостям.

Розділ 5 Оптичні властивості і електронні характеристики поверхневих шарів стрічок аморфних сплавів на основі 3-d металів

Дослідження аморфних металевих сплавів (АМС), відомих своїм характерним поєднанням магнітних, оптичних та електричних характеристик, продовжує залишатися актуальним напрямком у вивченні фізики конденсованих систем [187-189]. Великий інтерес до вивчення фізичних властивостей аморфних металевих сплавів зумовлений їхніми структурними особливостями, зокрема відсутністю дальнього атомного порядку, що помітно відрізняє їхні властивості від властивостей їхніх кристалічних аналогів.

Такі відмінності розширюють сферу їхнього застосування, зокрема, як магнітних матеріалів, що характеризуються високою магнітною проникністю, мінімальною електропровідністю і втратами на гістерезис. Більше того, особливості магнітного стану цих сплавів можна точно регулювати за допомогою широких варіацій їхнього хімічного складу, тим самим полегшуючи створення матеріалів з індивідуальними магнітними властивостями [190].

Оптичні властивості неупорядкованих металевих систем відображають особливості їх атомної структури та електронний спектр в області біля рівня Фермі [191]. Спектральна еліпсометрія при відбиванні є високоефективним методом для аналізу оптичних характеристик аморфних металевих сплавів, адже вона чутлива до змін у локальному порядку на тлі порушеної далекої упорядкованості. Водночас, оптичні властивості металів та їх сплавів у діапазоні далекого інфрачервоного спектру описуються за теорією Друде, яка передбачає, що метал складається з рухомих вільних електронів та статичних важких іонів. Оптичні характеристики середовищ із різними типами провідності можуть бути описані через спектральні залежності дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності, які в далекому інфрачервоному діапазоні приймають вигляд:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

де ω_p і γ – плазмова і релаксаційна частоти електронів провідності відповідно

Плазмова частота залежить від густини провідних електронів та їхньої ефективної маси, тоді як частота релаксації зумовлена довжиною вільного пробігу носіїв заряду, що робить ці параметри ключовими для аналізу та розуміння динаміки електронної підсистеми при її збудженні. Водночас, АМС визначаються не лише їхнім хімічним складом, але і значною мірою залежать від умов та методу виготовлення, а також від впливу різноманітних зовнішніх чинників. Наприклад, у процесі виробництва АМС у формі стрічок методом швидкого охолодження з розплаву, максимальна швидкість охолодження досягається на поверхнях стрічок, що контактують із охолоджувачем, у той час як на вільній поверхні ця швидкість є мінімальною. Різниця в умовах охолодження може спричинити зміни в структурному стані та фізичних властивостях сплаву уздовж поперечного перерізу стрічок. Додатково, поверхні аморфних металевих стрічок після виготовлення перебувають у стані механічного напруження через градієнт швидкості охолодження по їх товщині. Зниження цих напруг можливе через опромінення аморфних стрічок, наприклад, нейтронами, що викликає процеси структурної релаксації [192, 193].

Формули Друде демонструють, що вплив процесів розсіяння електронів на оптичні характеристики провідників має зменшуватися з ростом частоти ω , оскільки кількість зіткнень, які електрон встигає виконати за один період зміни електромагнітного поля, знижується. Досягається стан, коли час між зіткненнями електрона і період коливань хвилі стають рівними, тобто частота оптичної хвилі ω стає дорівнює частоті зіткнень електронів γ . При подальшому збільшенні частот, струм, що генерується у провіднику, за класичним розумінням, має бути визначений переважно ефективною масою електрона m^* та концентрацією електронів провідності N . Зіткнення стають незначними, і оптичний експеримент, наприклад, при кімнатній температурі, може бути еквівалентним експерименту при

низькій температурі. Оптична провідність $\sigma_1(\omega)$ в такому випадку має монотонно зменшуватись, слідуючи закону обернено пропорційного квадрату частоти ω^2 .

У первинному наближенні, величини γ і ω_p оцінюються за допомогою формул Друде, [83,194] які точно описують оптичні властивості металів лише в інфрачервоному діапазоні:

$$\tilde{\varepsilon} = 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (5.1)$$

$$\tilde{\sigma} = \omega_p^2 \tau \left(\frac{1}{1 - i\omega\tau} \right) \frac{1}{4\pi} \quad (5.2)$$

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \left(\frac{4\pi i}{\omega} \right) \tilde{\sigma}$$

З використанням відношень (5.1) та (5.2) виводять наступне:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad (5.3)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (5.5)$$

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.6)$$

де

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N_e^2}{m^*}, \sigma_0 = \frac{N_e e^2}{m^*} \quad (5.7)$$

Використовуючи формули (5.3) та (5.5), можливо оцінити кінетичні параметри електронів провідності у матеріалі, зокрема частоти γ і ω_p . Це передбачає побудову та апроксимацію відповідних функцій за допомогою лінійних залежностей [195,196].

$$F_1(\omega^2) = \frac{1}{1 - \varepsilon_1} = \frac{\omega^2}{\omega_p^2} + \frac{\gamma^2}{\omega_p^2} \quad (5.8)$$

$$F_2(\lambda) = \frac{\varepsilon_2}{1 - \varepsilon_1} = \lambda \left(\frac{\gamma}{2\pi c} \right) \quad (5.9)$$

$$F_3(\lambda) = \sqrt{\frac{((1 - \varepsilon_1)^2 + \varepsilon_2^2)}{1 - \varepsilon_1}} = \frac{\omega_p^2 \lambda}{2\pi c} \quad (5.10)$$

Варто підкреслити, що лише експоненційний закон затухання швидкості електрона, згідно з (5.7), веде до застосування формул Друде. Таким чином, будь-яке відхилення від цього закону, в контексті прямого перетворення Фур'є, спричинить частотні залежності, що не підпадають під категорію друдівських. Проте, це не виключає можливість інших механізмів релаксації, які слідуєть експоненційному закону і можуть зробити адитивний вклад у $\tilde{\sigma}$, не змінюючи при цьому форму співвідношення (5.2) [189].

Зразками для даного дослідження були обрані, аморфні стрічки зі сплаву $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$, а також зразки з різним вмістом атомних відсотків матеріалів NiSiB_x та $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x=10,12,15$) виготовлені методом спінінгування розплаву (детально описаний у Розділі 2). Перед виконанням вимірювань оптичних властивостей поверхні зразків були відполіровані за допомогою алмазних паст, а потім очищені у послідовності кроків в ультразвуковій ванні. Цей процес дозволив видалити оксидний шар з поверхні стрічок аморфних сплавів. Відносна похибка вимірювань оптичних констант становила приблизно 2-5%.

Спектроеліпсометричний експеримент було здійснено за допомогою методу Бітті, який представляє собою фотометричний підхід, організований за схемою PSA. Відповідно до цього методу, оптичні вимірювання проводились із встановленим поляризатором під азимутальним кутом 45° , та з послідовним фіксуванням аналізатора під азимутальними кутами 0° , 45° , 90° та 135° відносно площини відбивання світла. Вказані азимутальні кути корелюють з частотними залежностями інтенсивностей відбитого світла I_0 , I_{45} , I_{90} , I_{135} від зразка. Метою

експерименту було отримання значень еліпсометричних параметрів Δ та Ψ для конкретних енергій фотонів, за фіксованого кута падіння світла на зразок, який під час експерименту установлюється близько до головного кута, зі скануванням довжин хвиль за допомогою монохроматора [4,193].

Для дослідження використовували ксенонові та дейтерієві лампи, а також лампу розжарювання як джерела світла. Спектральні залежності параметрів Δ і Ψ у далекій інфрачервоній області спектру (0,05–0,6 eV) були зафіксовані за допомогою Фур'є-спектрометра IFS-55 виробництва Bruker. Кут падіння світла на зразок був встановлений на $70\text{--}75^\circ$ і міг змінюватися залежно від композиції зразків та енергії зондуючого фотона. Діаметр світлового пучка становив 3,5 мм. В результаті Фур'є-перетворення було отримано частотні залежності інтенсивності світла, відбитого від зразків [4,193].

У ході еліпсометричних вимірювань були отримані спектри дійсної частини ε_1 та уявної частини ε_2 комплексної діелектричної проникності аморфної стрічки $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ за різних азимутальних кутів α . Ці кути α визначають положення поздовжньої осі стрічки відносно площини падіння світла (p-площини). На рисунку 5.1 представлено залежності ε_1 та ε_2 від енергії фотонів (eV) для поверхні аморфного сплаву $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$, орієнтованої під азимутальними кутами $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ і 135° [4].

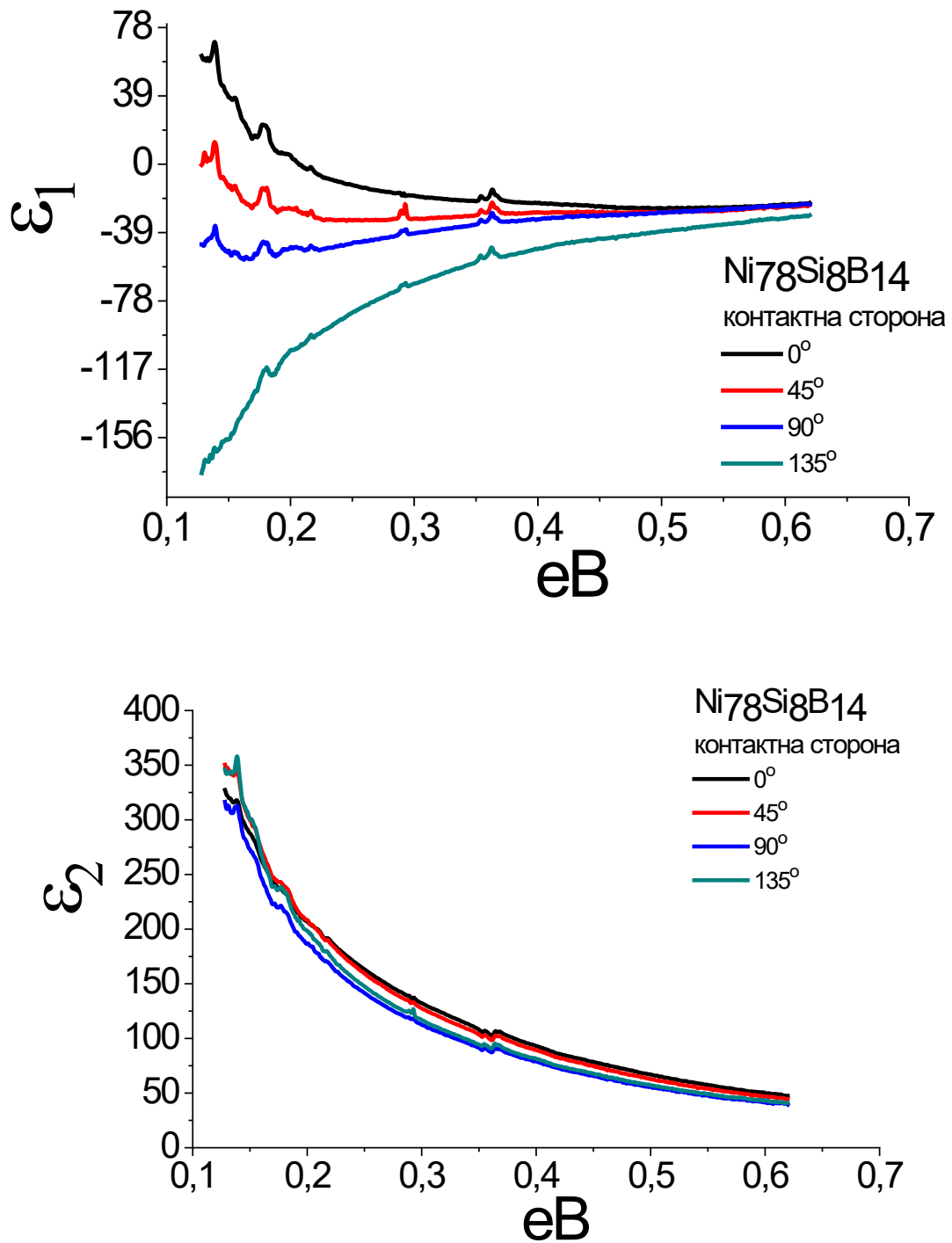


Рисунок 5.1. Спектральна залежність дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності для контактної сторони зразка $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ для різних значень азимутальних кутів.

Як видно на рисунку 5.1, залежність дійсної частини діелектричної проникності ϵ_1 може бути описана використовуючи відношення теорії Друде для провідних середовищ у інфрачервоній області. Відмінності у значеннях діелектричної

проникності в залежності від енергії фотона при різних азимутальних кутах обертання зразка сплаву $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ свідчать про можливу присутність оптичної анізотропії у поверхневому шарі цих стрічок. У випадку відсутності анізотропії, значення діелектричної проникності аморфної стрічки мали б збігатися для цих чотирьох азимутальних кутів в рамках точності еліпсометричних вимірювань. Оптична анізотропія може виникнути через формування пружно-напруженого стану внаслідок механічного впливу на поверхневий шар з розплаву під час його швидкого охолодження на обертовому диску при виготовленні зразка.

Проаналізуємо оптичні параметри поверхневого шару контактної сторони досліджуваного зразка. Плазмові та релаксаційні частоти, які є виведеними параметрами на основі еліпсометричних вимірів для даного зразка, будуть використані для опису ідентифікованої оптичної анізотропії. Аби з'ясувати ступінь прояву анізотропії, проведено розрахунки плазмових та релаксаційних частот, а отримані дані у таблиці 5.1.

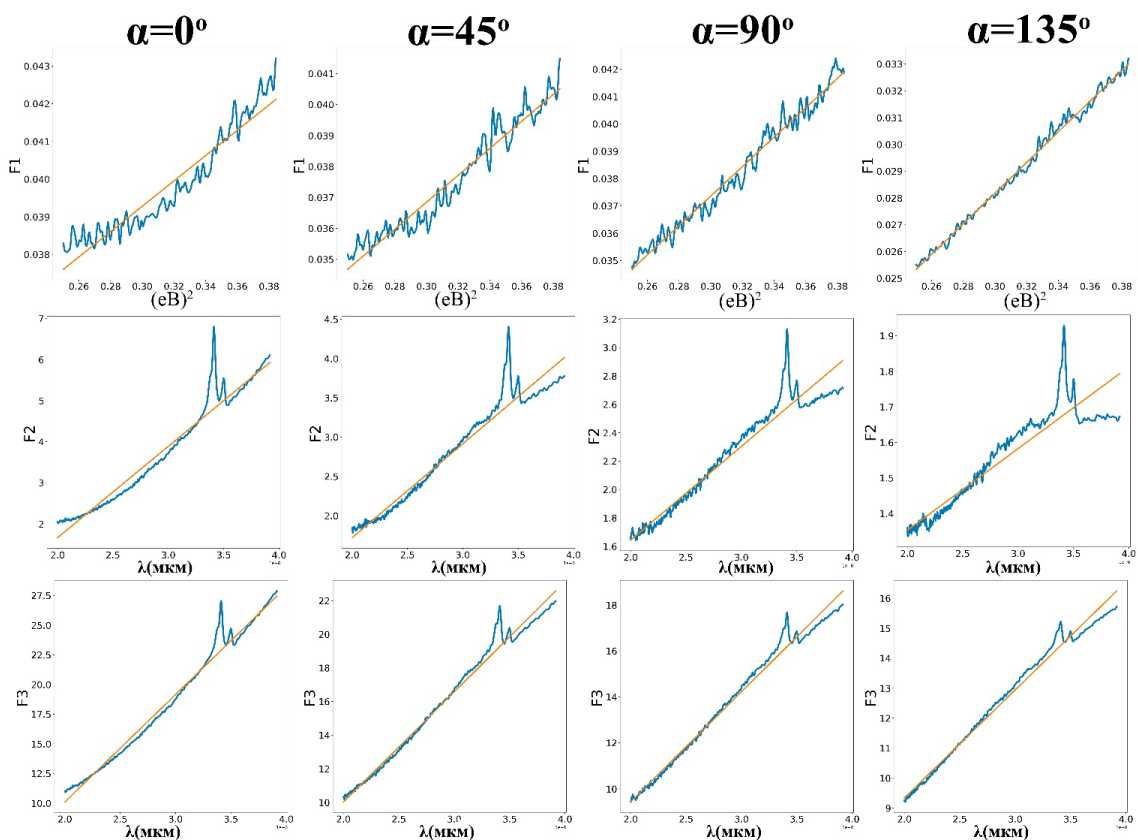


Рисунок 5.2 Дисперсійні залежності функцій F_1 - F_3 та їхніх лінійних апроксимацій для поверхневого шару контактної сторони стрічки досліджуваного аморфного сплаву $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ при різних азимутальних кутах.

Розраховані параметри за допомогою функції F_1 Таблиця 5.1

$\alpha, \text{град}$	$\hbar\omega, \text{eV}$	$\hbar\gamma, \text{eV}$	$\omega_p \cdot 10^{15}, \text{с}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^{14}, \text{с}^{-1}$
0	5,45	0,93	8,28	14,1
45	4,79	0,74	7,28	11,2
90	4,31	0,63	6,55	9,57
135	4,18	0,44	6,35	6,68

Обмеження використання функції F_2 полягає у тому, що вона дозволяє визначити тільки релаксаційну частоту. Для розрахунку плазмової частоти необхідно використати функцію F_3 .

На основі складених графіків (Рис. 5.2) було визначено енергетичні та частотні характеристики електронної підсистеми поверхневого шару на контактній стороні стрічки.

Таблиця 5.2

Розраховані електронні параметри за допомогою функції F_2 і F_3

$\alpha, \text{град}$	$\hbar\omega, \text{eV}$	$\hbar\gamma, \text{eV}$	$\omega_p \cdot 10^{15}, \text{с}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^{14}, \text{с}^{-1}$
0	11,2	2,76	17,1	41,9
45	8,13	1,48	12,4	22,5
90	5,94	0,82	9,02	12,5
135	4,46	0,29	6,78	4,41

Дані з таблиці 5.2 демонструють, що плазмова та релаксаційна частоти знижуються з кожним наступним азимутальним обертанням стрічки у її власній площині. Це свідчить, згідно з формулою для плазмової частоти, про зменшення концентрації вільних електронів та зростання рухливості носіїв заряду. Така варіація параметрів електронної підсистеми може слугувати індикатором ступеня оптичної анізотропії, що індукується у поверхневому шарі зразка з контактної сторони.

Для неконтактної сторони досліджуваного зразка $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$, виявлено, що оптична анізотропія більш виражена в значеннях дійсної частини діелектричної проникності, аніж в показниках її уявної частини. У зв'язку з цим будуть представлені відповідні спектральні залежності для неконтактної сторони АМС

при різноманітних азимутальних положеннях поздовжньої осі стрічки щодо площини падіння світла [4].

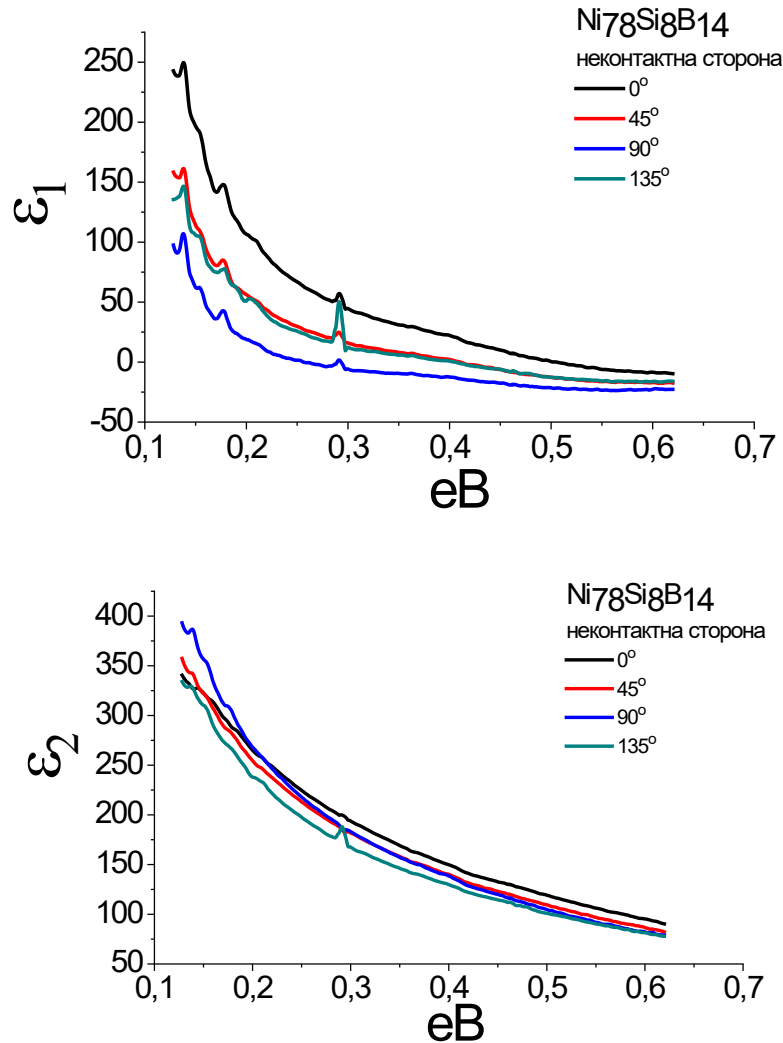


Рисунок 5.3 Спектральна залежність дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності не контактної сторони аморфного сплаву на основі Ni₇₈Si₈B₁₄ для різних значень азимутальних кутів.

Оскільки спектральна залежність дійсної частини діелектричної проникності ϵ_1 , представлена на рис. 5.3, не відповідає звичним для співвідношень Друде характеристикам, не можна визначити значення за допомогою функції F_1 . Тому застосуємо функції F_2 та F_3 . Після побудови дисперсійних залежностей для F_2 і F_3 , апроксимуємо ці залежності за допомогою прямих ліній (Рис.5.4). Плазмові та релаксаційні частоти можна отримати з коефіцієнтів лінійної регресії. При цьому,

для апроксимації були обрані ті функції, які показали найвищий коефіцієнт кореляції між експериментально визначеними та апроксимованими залежностями.

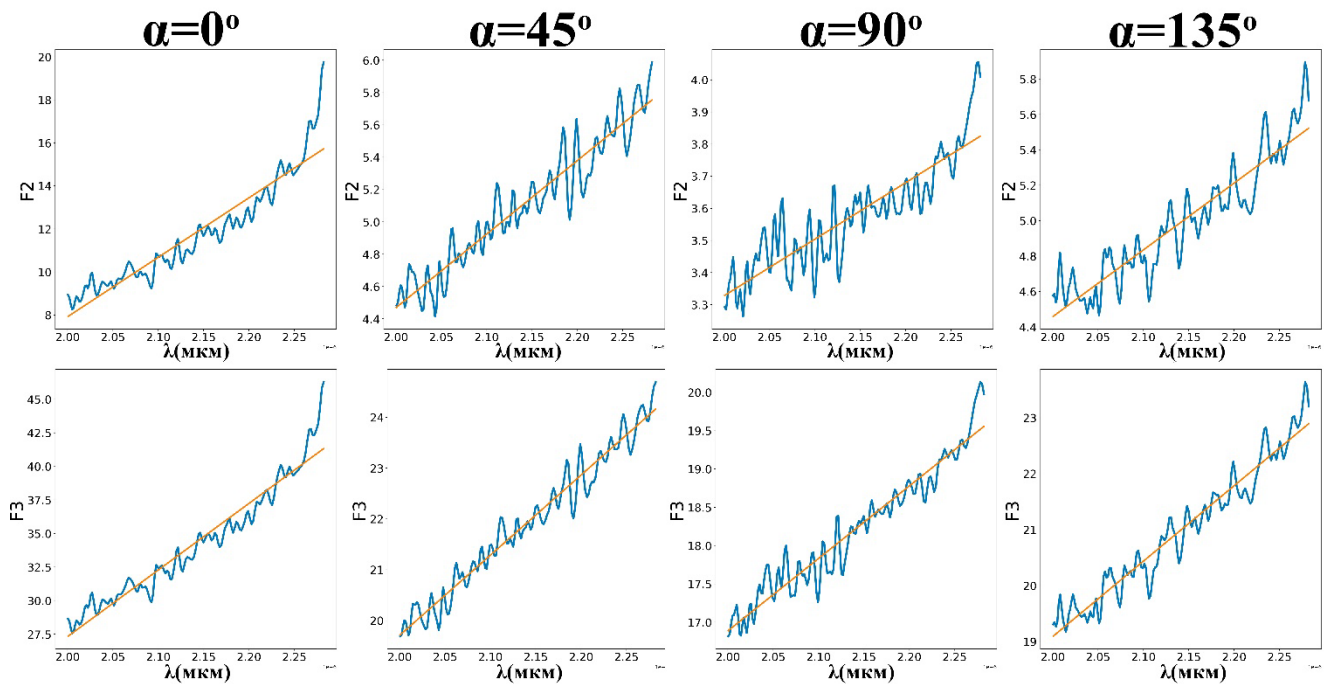


Рисунок 5.4 Дисперсійні залежності функцій F2-F3 та її лінійної апроксимації для поверхневого шару неконтактної сторони стрічки досліджуваного аморфного сплаву для різних азимутальних кутів.

Як видно з рисунку 5.4, поведінка релаксаційної частоти електронної підсистеми змінюється при азимутальному повороті стрічки у власній площині на кут 135° порівняно з аналогічною орієнтацією контактної сторони зразка.

Таблиця 5.3

Розраховані параметри за допомогою функцій F2 і F3

$\alpha, \text{град}$	$\hbar\omega, \text{eV}$	$\hbar\gamma, \text{eV}$	$\omega \cdot 10^{15}, \text{c}^{-1}$	$\gamma \cdot 10^{14}, \text{c}^{-1}$
0	61,55	34,30	93,5	521,1
45	19,58	5,65	29,7	85,8
90	11,73	2,18	17,8	33,1
135	16,74	4,68	25,4	71,1

Аналізуючи результати обчислень, представлені у таблицях 1-3, для контактної та неконтактної сторін аморфної стрічки сплаву на основі нікеля, видно, що плазмові

та релаксаційні частоти знижуються з кожним наступним азимутальним обертанням стрічки $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ в її власній площині.

Варто відзначити, що при азимутальному куті 135° спостерігається відхилення від загальної тенденції зміни досліджуваних параметрів, таких як плазмова та релаксаційна частоти, зі зміною азимутального кута у власній площині стрічки. Ця відмінність у поведінці електронних параметрів, яка не спостерігається для контактної сторони стрічки і проявляється для неконтактної сторони зразка, формованої при інших термічних умовах, свідчить про можливе утворення в приповерхневому шарі певної кількості нанокристалів.

Використовуючи дані зведених таблиць 5.1-5.3, де представлені розраховані значення плазмової та релаксаційної частот, обчислено різницю між цими параметрами для типових азимутальних кутів, як $0-90^\circ$ та $45-135^\circ$.

Контактна сторона зразка		
	$\Delta\omega_p \cdot 10^{15}, c^{-1}$	$\Delta\gamma \cdot 10^{14}, c^{-1}$
$0^\circ - 90^\circ$	-1,73	-4,53
$45^\circ - 135^\circ$	-0,930	-4,52
Не контактна сторона зразка		
	$\Delta\omega_p \cdot 10^{15}, c^{-1}$	$\Delta\gamma \cdot 10^{14}, c^{-1}$
$0^\circ - 90^\circ$	-75,7	-488
$45^\circ - 135^\circ$	-4,7	-14,7

Варіації у парах значень відповідних частот при кутах повороту зразка, різних на 90 градусів, можуть слугувати оцінкою рівня оптичної анізотропії в поверхневих шарах стрічки з обох її сторін.

$$\Delta\omega_{p_{45-135}} = \omega_{p_{135}} - \omega_{p_{45}}$$

$$\Delta\gamma_{45-135} = \gamma_{135} - \gamma_{45}$$

$$\Delta\omega_{p_{0-90}} = \omega_{p_{90}} - \omega_{p_0}$$

$$\Delta\gamma_{0-90} = \gamma_0 - \gamma_{90}$$

З розрахунків випливає, що різниці значення відповідних параметрів для пар азимутальних кутів ($0-90$, $45-135$) для контактної сторони є приблизно однаковими за порядком величини. Однак, на неконтактній стороні спостерігається значно

більша різниця в значеннях відхилення як для плазмової, так і для релаксаційної частот. Це може свідчити про те, що наявність нанокристалів у приповерхневому шарі на неконтактній поверхні, на тлі загального напруженого стану в аморфній стрічці, забезпечує додатковий внесок у виявлену оптичну анізотропію.

Порівняння оптичних характеристик зразків NiB, NiSiB та FeCrB між собою.

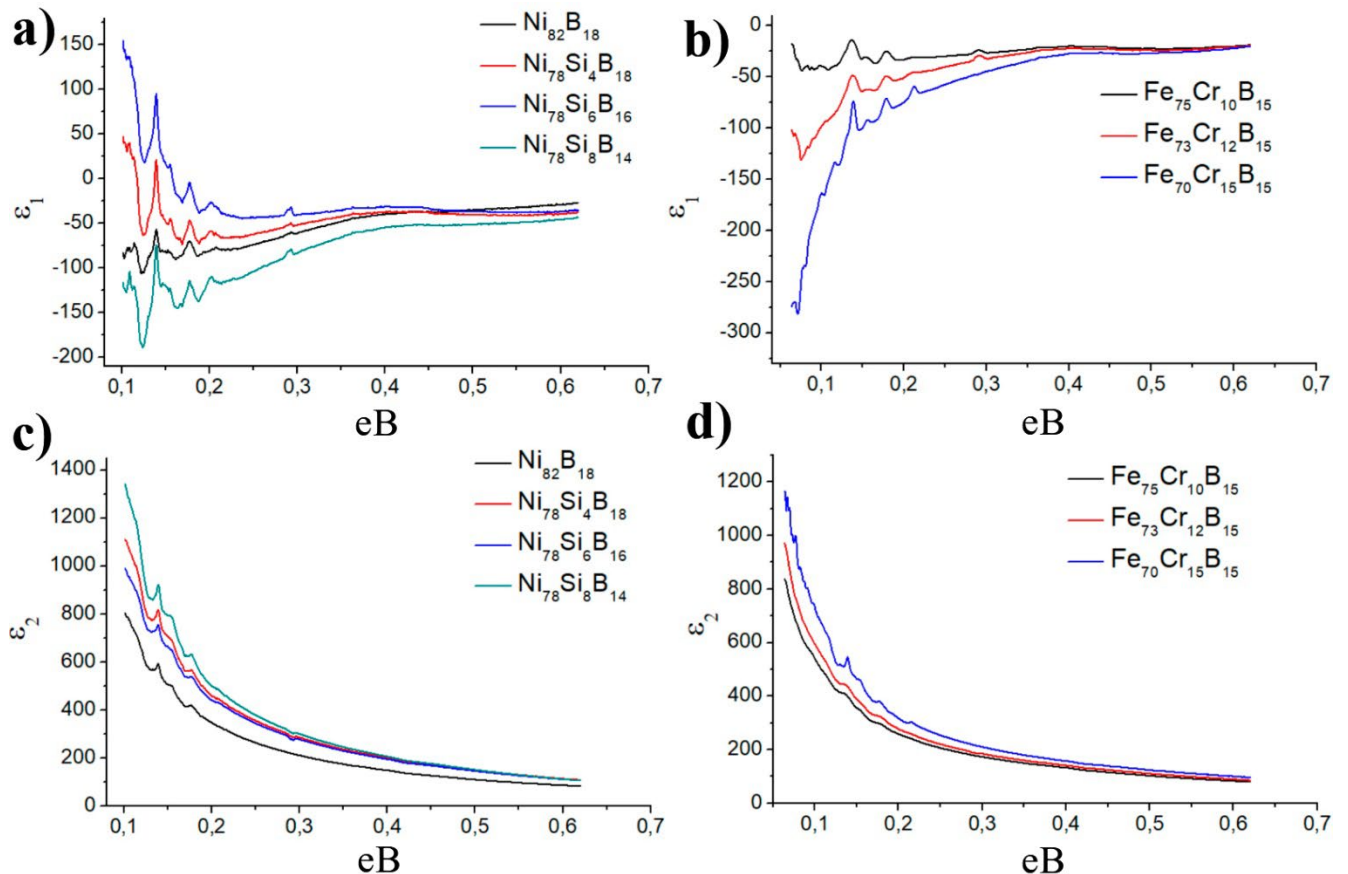


Рисунок 5.5. Спектральна залежність дійсної (а), (b) та уявної (с), (d) частин діелектричної проникності для зразків NiB, NiSiB та FeCrB.

На графіку (а) ϵ_1 , який може бути пов'язаний з показником заломлення матеріалу і дає уявлення про те, як змінюється фаза світла при його проходженні крізь матеріал. Від'ємне значення ϵ_1 вказує на металеву поведінку, коли вільні електрони домінують у реакції, спричиняючи відбиття світла, а не пропускаючи його. Різні піки і провали представляють резонанси, де світло сильно взаємодіє з матеріалом, можливо, завдяки міжзонним переходам або колективним коливанням електронів (плазмонів).

На графіку (с) ϵ_2 , яка пов'язана з поглинанням світла матеріалом. Вищий ϵ_2 означає більше поглинання, що є очевидним при низьких енергіях для всіх зразків. Зі збільшенням енергії значення ϵ_2 зменшуються, вказуючи на менше поглинання, що характерно для віддалення від краю фундаментального поглинання. Гострий пік, що спостерігається в ϵ_2 для композиції $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$, вказує на сильний резонанс.

Кількість Si і B, послаблює екстремуми як ϵ_1 , так і ϵ_2 , що свідчить про те, що ці добавки змінюють електронну структуру і оптичний відгук стрічок.

Стрічка з найвищим вмістом Si ($\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$) демонструє найбільш металеву поведінку при низьких енергіях, на що вказує від'ємне значення ϵ_1 , що може означати, що вона має вищу заборонену зону або нижчу концентрацію вільних електронів.

На графіку (b) значення ϵ_1 починаються з більших від'ємних чисел на нижчих енергетичних рівнях і поступово зростають зі збільшенням енергії. Зі збільшенням відсотка Cr у стрічках на основі Fe величина ϵ_1 зменшується, що свідчить про зміни в електронній структурі, які можуть бути пов'язані з розбавленням Fe атомами Cr, що впливає на густину вільних електронів.

На графіку (d) ϵ_2 демонструє високі значення при низьких енергіях, з різким спадом при збільшенні енергії. Високе початкове поглинання вказує на сильну взаємодію між фотонами та електронною структурою матеріалу, можливо, через міжзонні переходи. Значення ϵ_2 для всіх композицій аналогічно зменшуються зі збільшенням енергії, але $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ має стабільно вище поглинання в усьому дослідженому енергетичному спектрі, що свідчить про більш складну або неупорядковану електронну структуру, яка сприяє більшій кількості електронних переходів.

Відмінності між стрічками FeCrB і NiSiB полягають у тому, як заміщення різних елементів (Cr у першому випадку, Si у другому) впливає на їхні електронні та оптичні властивості. У той час як збільшення вмісту Cr у стрічках на основі заліза зменшує показник заломлення і збільшує поглинання, введення Si у стрічках на основі Ni впливає на зонну структуру, що призводить до зміни як показника заломлення, так і характеристик поглинання.

Розглянемо характеристики оптичних властивостей зразків FeCrB і NiSiB.

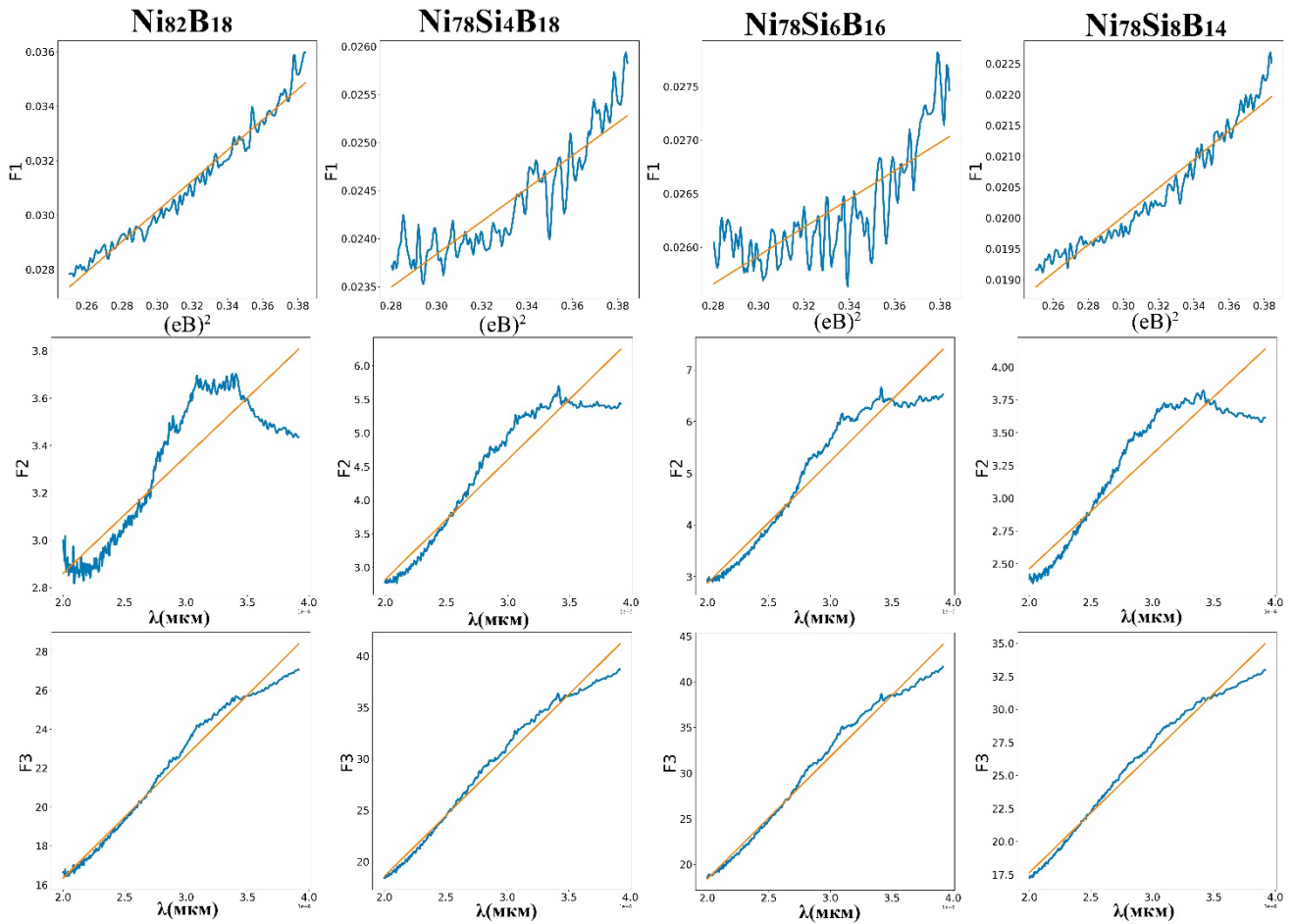


Рисунок 5.6 Дисперсійні залежності функцій F_1 - F_3 та їхніх лінійних апроксимацій для досліджуваного аморфного сплаву NiB, NiSiB.

Таблиця 5.4

<i>Розраховані параметри за допомогою функції F_1</i>				
<i>NiB, NiSiB</i>	$\hbar\omega$, eB	$\hbar\gamma$, eB	$\omega_p \cdot 10^{15}$, c^{-1}	$\gamma \cdot 10^{14}$, c^{-1}
<i>Ni₈₂B₁₈</i>	4,23	0,49	6,42	7,4
<i>Ni₇₈Si₄B₁₈</i>	8,36	1,17	12,7	17,7
<i>Ni₇₈Si₆B₁₆</i>	8,7	1,29	13,2	19,5
<i>Ni₇₈Si₈B₁₄</i>	6,60	0,76	10,02	11,5
<i>Розраховані параметри за допомогою функцій F_2 і F_3</i>				
<i>NiB, NiSiB</i>	$\hbar\omega$, eB	$\hbar\gamma$, eB	$\omega_p \cdot 10^{15}$, c^{-1}	$\gamma \cdot 10^{14}$, c^{-1}
<i>Ni₈₂B₁₈</i>	7,80	0,61	11,8	9,2
<i>Ni₇₈Si₄B₁₈</i>	14,64	2,22	22,2	33,7
<i>Ni₇₈Si₆B₁₆</i>	16,60	2,93	25,2	44,5
<i>Ni₇₈Si₈B₁₄</i>	11,21	1,08	17,03	16,4

Розраховані параметри ω_p та γ за допомогою функції F_1 - F_3 (табл. 5.4) показують чітку тенденцію до зростання з вищим вмістом Si свідчить про більш щільну електронну плазму і швидшу динаміку релаксації, що може вплинути на оптичну прозорість і відбивну здатність матеріалу.

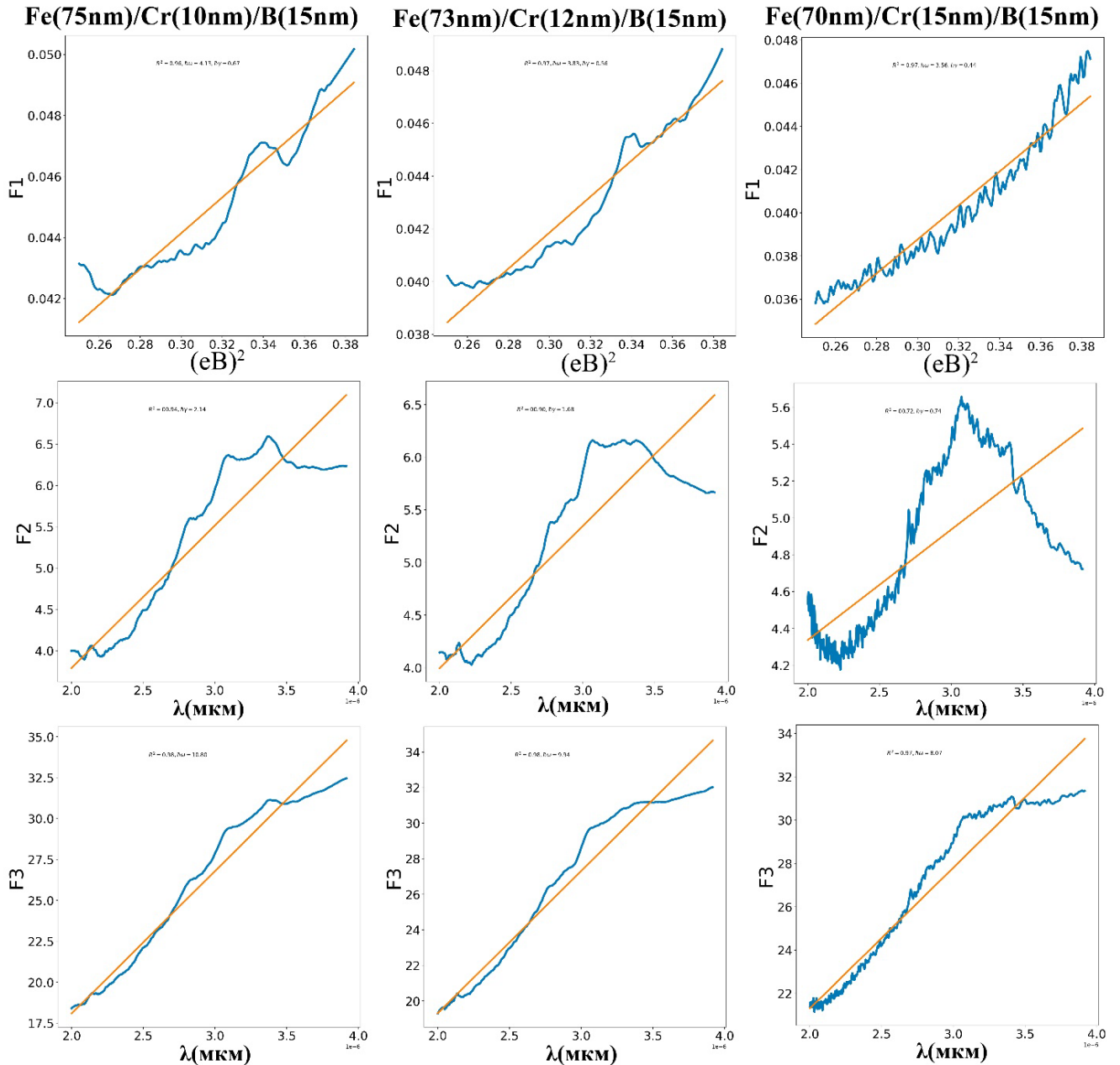


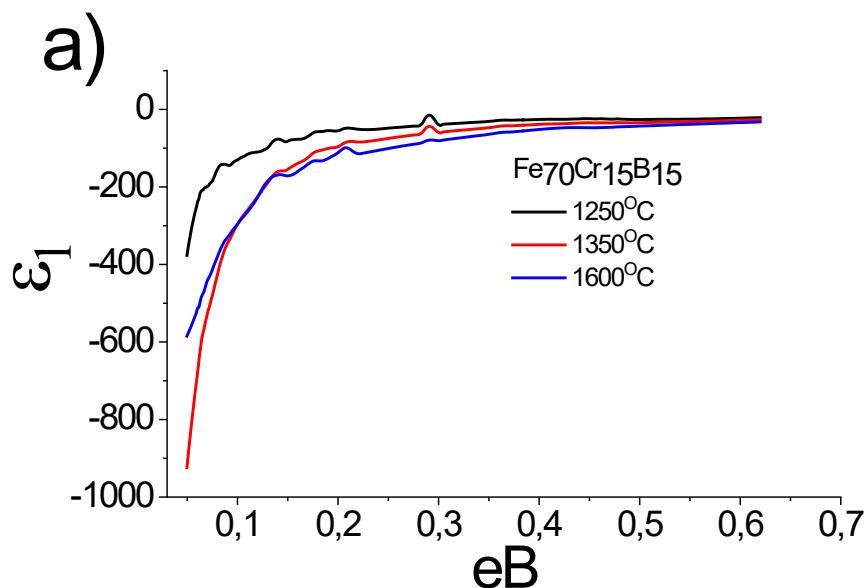
Рисунок 5.7 Дисперсійні залежності функцій F_1 - F_3 та їхніх лінійних апроксимацій для досліджуваного аморфного сплаву FeCrB₁₅

Таблиця 5.5

<i>Розраховані параметри за допомогою функції F1</i>				
FeCrB₁₅	$\hbar\omega$, eВ	$\hbar\gamma$, eВ	$\omega_p \cdot 10^{15}$, с ⁻¹	$\gamma \cdot 10^{14}$, с ⁻¹
<i>Fe₇₅Cr₁₀B₁₅</i>	4,13	0,67	6,27	10,1
<i>Fe₇₃Cr₁₂B₁₅</i>	3,83	0,56	5,81	8,5
<i>Fe₇₀Cr₁₅B₁₅</i>	3,56	0,44	5,41	6,6
<i>Розраховані параметри за допомогою функцій F2 і F3</i>				
FeCrB₁₅	$\hbar\omega$, eВ	$\hbar\gamma$, eВ	$\omega_p \cdot 10^{15}$, с ⁻¹	$\gamma \cdot 10^{14}$, с ⁻¹
<i>Fe₇₅Cr₁₀B₁₅</i>	10,8	2,14	16,4	32,5
<i>Fe₇₃Cr₁₂B₁₅</i>	9,94	1,68	15,1	25,5
<i>Fe₇₀Cr₁₅B₁₅</i>	8,07	0,74	12,2	11,2

Параметри, наведені в таблиці 5.5, демонструють, що додавання Cr до стрічок Fe-B має значний вплив на їхні оптичні властивості, на що вказують розраховані параметри. Зменшення енергії фотонів і частоти релаксації зі збільшенням вмісту Cr, що спостерігається у функції F₁, свідчить про зміни в електронній структурі. Однак тенденції є більш складними, якщо розглядати параметри, отримані з функцій F₂ і F₃, що вказує на те, що зв'язок між вмістом Cr і оптичними властивостями не є прямолінійним і, ймовірно, залежить від змін в електронній зонній структурі та механізмах взаємодії електронів всередині стрічок [8].

Для зразка *Fe₇₀Cr₁₅B₁₅* розглянемо аналогічні оптичні характеристики для різних температур розплаву матеріалу [128].



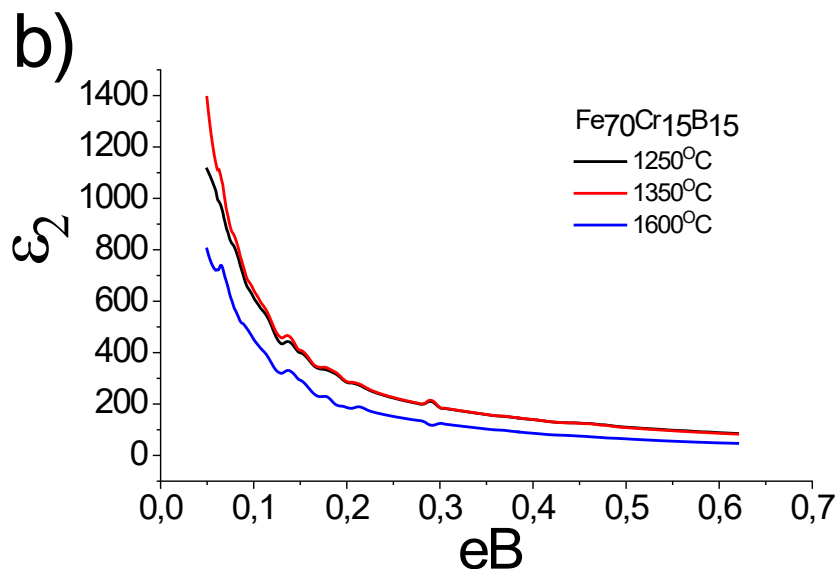


Рисунок 5.8. Спектральна залежність дійсної (а) та уявної (b) частин діелектричної проникності зразку $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ для різних температур розплаву.

На рисунку 5.8, графік (а) зі збільшенням температури розплаву ϵ_1 стає з менш від'ємними значеннями, особливо при низьких енергіях. Тобто вищі температури розплаву можуть зменшити металоподібну поведінку, можливо, через зміни в електронній структурі або густині матеріалу.

Графік (b) ілюструє уявну частину діелектричної проникності (ϵ_2). Чим вище ϵ_2 , тим більше матеріал поглинає світло. Поглинання зменшується зі збільшенням енергії, що є загальною характеристикою матеріалів, оскільки можливість електронних переходів зменшується. Зі збільшенням температури розплаву пік поглинання дещо зміщується, що свідчить про зміну енергетичних рівнів або сили електронних переходів у стрічці.

З цих результатів можна зробити висновок, що температура розплаву під час виробництва суттєво впливає на оптичні властивості аморфних стрічок $FeCrB$, ймовірно, змінюючи їх мікроструктуру і, як наслідок, електронну зонну структуру [8].

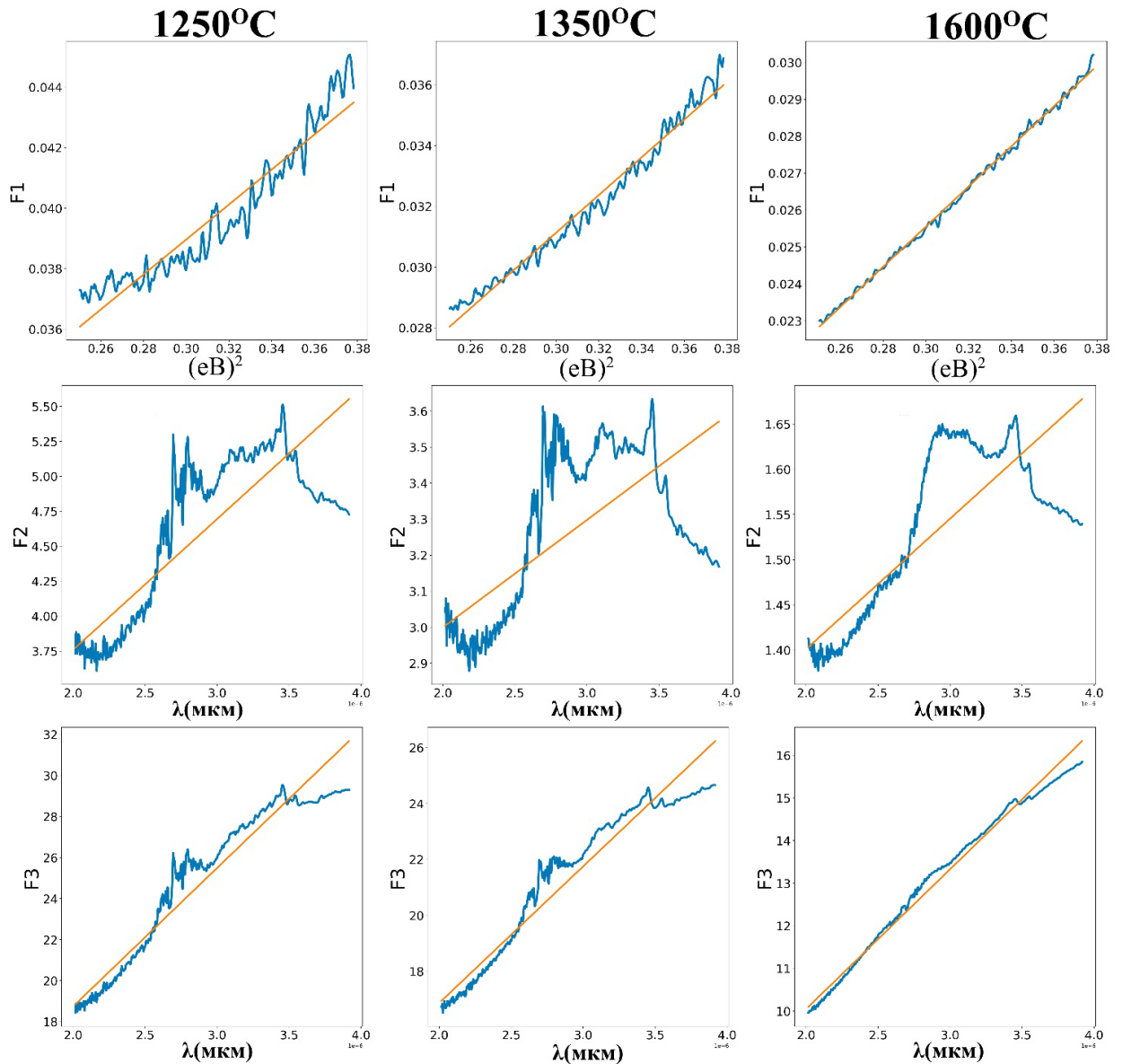


Рисунок 5.9 Дисперсійні залежності функцій F1-F3 та їхніх лінійних апроксимацій для досліджуваного зразку $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ для різних температур розплаву.

Таблиця 5.6

Розраховані параметри за допомогою функції F1				
$Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$	$\hbar\omega$, eB	$\hbar\gamma$, eB	$\omega_p \cdot 10^{15}, c^{-1}$	$\gamma \cdot 10^{14}, c^{-1}$
1250°C	4,23	0,63	6,42	9,57
1350°C	4,06	0,46	6,16	6,98
1600°C	4,31	0,41	6,54	6,22
Розраховані параметри за допомогою функцій F2 і F3				
$Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$	$\hbar\omega$, eB	$\hbar\gamma$, eB	$\omega_p \cdot 10^{15}, c^{-1}$	$\gamma \cdot 10^{14}, c^{-1}$
1250°C	8,38	1,12	12,7	17,01
1350°C	6,08	0,35	9,23	5,31
1600°C	4,12	0,17	6,25	2,5

Розраховані параметри (табл.5.6) за допомогою функції F_1 , ω_p зменшується з температурою, що може означати, що густина вільних електронів або їхня рухливість зменшується з підвищенням температури розплаву. Для γ також спостерігається чітке зменшення з підвищенням температури розплаву, вказує на те, що електронам в матеріалі потрібно більше часу, щоб повернутися до рівноваги при вищих температурах.

Розраховані параметри за допомогою функцій F_2 і F_3 : Спостерігається подібна нелінійна тенденція, з найвищою частотою при найнижчій температурі і суттєвим зменшенням при найвищій температурі. Також γ спостерігається значне падіння при найвищій температурі, яке є більш вираженим, ніж тенденція, що спостерігається для функції F_1 .

Температура розплаву має помітний вплив на оптичні властивості стрічки $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{V}_{15}$. Підвищення температури розплаву, загалом зменшує розсіювання енергії, плазмової частоти і частоти релаксації. Це можна пояснити змінами в мікроструктурі стрічки, які впливають на густина і рухливість вільних електронів. Найпомітніші зміни відбуваються при найвищій температурі 1600°C , яка суттєво змінює оптичну поведінку матеріалу, про що свідчить значне зменшення параметрів, виміряних як функціями F_1 , так і F_2, F_3 .

Висновок до розділу 5

- Дослідження показало, що оптичні та електронні характеристики на поверхні стрічок аморфного сплаву на базі нікелю значно змінюються в залежності від різних поздовжніх орієнтацій у їх власній площині по відношенню до r -напрямку.
- Виявлено зменшення плазмових та релаксаційних частот у процесі послідовних азимутальних обертів аморфної стрічки сплаву $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{V}_{14}$ у її площині, що призводить до зниження відношення кількості вільних електронів до їх ефективної маси при збільшенні мобільності носіїв заряду. Така зміна в електронних і оптичних властивостях поверхневих шарів аморфної стрічки є результатом наявності деформаційних та пружних

напружень у поверхневій атомній структурі з обох боків стрічки на базі нікелю, викликаних специфічними термічними умовами під час виробництва.

- Дослідження показало, зміни в ϵ_1 і ϵ_2 відображають резонансні взаємодії та рівні поглинання, залежно від енергії та складу матеріалу, зокрема вплив Si та V. Збільшення Si в зразку $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{V}_{14}$ сприяє більш вираженій металевій поведінці, тоді як вміст Cr в Fe- стрічках впливає на електронну структуру, відображену через зменшення показника заломлення та зміни в поглинанні. Результати вказують на тісний зв'язок між хімічним складом, електронною структурою та оптичними властивостями, демонструючи складність взаємодії між компонентами сплаву і їх вплив на оптичну поведінку.
- Перевірено вплив різної температури розплаву на оптичні характеристики для стрічки $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{V}_{15}$. Збільшення температури розплаву призводить до зниження енергії розсіювання, плазмових та релаксаційних частот. Цей ефект може бути обґрунтований змінами у мікроструктурі стрічки, що впливають на густину і мобільність вільних електронів, підкреслюючи взаємозв'язок між температурою розплаву та електронно-оптичними властивостями матеріалу.

Розділ 6. Оптичні властивості та фотопровідність двовимірного MoS₂ матеріалу.

Дихалькогеніди перехідних металів відзначаються наявністю широкою забороненою зоною, який може бути регулюватися за допомогою кількості шарів та деформацій, наявністю значної спин-орбітальної взаємодії, високою мобільністю зарядів, інтенсивною взаємодією зі світлом та винятковими електронними та механічними властивостями [196]. Ці характеристики роблять їх ідеальними для широкого спектру застосувань, включаючи фотовольтаїчні системи, оптоелектроніку на основі напівпровідників, спінтронику та гнучку електроніку. Зокрема, вони дозволяють створювати багатофункціональні фотодетектори з високою чутливістю та детекційною спроможністю, необхідні для сучасних фотовольтаїчних та оптоелектронних технологій. Розмаїтість 2D матеріалів також відкриває шлях до розробки нових гібридних структур [197]. Моношари та багат шарові структури дисульфиду молібдену (MoS₂) представляють собою перспективні матеріали для оптоелектронних застосувань завдяки їхній прямозонній структурі та оптичній/електричній анізотропії. Моношаровий MoS₂ знайшов застосування у таких областях, як люмінесцентні пристрої, датчики, сонячні батареї, фотодетектори, транзистори тощо [198-201].

6.1. Еліпсоμεтрія та оптична спектроскопія моношарів MoS₂

Цей розділ зосереджений на вивченні оптичних характеристик тонких плівок MoS₂. У даному дослідженні, для відділення шарів TMD, використовувалася ультразвукова обробка в ацетон-2-пропаноловій суміші (50:50). Результатом є переважно моношарові флейки TMD (товщиною приблизно 1,0 нм) із поперечними розмірами від 200 до 500 нм, що було підтверджено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Для SEM аналізу та оптичних досліджень моношари TMD розміщували на гладких кварцових підложках шляхом нанесення та подальшого висушування дрібних об'ємів розведеної суспензії. Зразки, використані як об'ємний матеріал, отримували безпосередньо з висушених крапель вихідного порошкового розчину. Для поліпшення оптичних властивостей, двовимірні

одношарові плівки піддавали відпалу при температурі 250°C протягом 3 годин в атмосфері аргону.

Спектральні вимірювання методом еліпсометрії здійснювались в діапазоні енергії фотонів від 1,0 до 4,5 eV, використовуючи методику Бітті. Азимутальний кут відновленої поляризації ψ та фазовий зсув Δ між p- і s- поляризованими компонентами вектора поляризації \mathbf{E} були виміряні при різних кутах падіння світла θ , що варіювались від 45° до 75° з інтервалом у 5 градусів.

Розмір падаючої плями на зразок становив приблизно 1,5 мм у діаметрі, що забезпечує усереднення характеристик по значній частині зразка. Еліпсометричні параметри ψ і Δ визначаються через відношення $\tan(\Psi) \exp(i\Delta) = r_p/r_s$.

У дослідженні було використано тришарову еліпсометричну модель, що складається з підкладки (кварц), тонкої плівки (MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂) та навколишнього середовища (повітря), для отримання комплексного показника заломлення досліджуваної плівки TMD. Оптичні константи для масивного шару TMD були розраховані безпосередньо з використанням формули Ейрі, аналізуючи еліпсометричні параметри ψ та Δ при різних кутах падіння. Також враховувалися можливі впливи шорсткості поверхні та текстурування зерен на еліпсометричні дані. Вимірювання при різних кутах падіння вказують на те, що вплив шорсткості поверхні на комплексний показник заломлення $n^* = n + ik$ у виміряному спектральному діапазоні є незначним (менше 2-3%), не спотворюючи істотно значення показника заломлення [184]. Оптичну провідність для TMD можна виразити як $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi = \varepsilon_2(\omega)\omega/4\pi$, де ω – частота світла. Зазначається, що в загальному випадку оптична провідність $\sigma(\omega)$ та уявна частина діелектричної функції $\varepsilon_2(\omega)$ є тензорами, але для спрощення припускається, що середовище є ізотропним, тому $\sigma(\omega)$ та комплексна діелектрична функція вважаються скалярами. Комплексна діелектрична функція визначена через дійсну частину оптичної провідності.

Для вимірювань комбінаційного розсіяння світла (КРС) та ФЛ використовувалася установка Renishaw Raman system з аргоновим лазером на

довжині хвилі 514,5 нм, при цьому лазерне випромінювання фокусувалося в пляму діаметром приблизно 1 мкм.

Зображення, отримане методом (SEM), представлено на рисунку 6.1а, демонструє поетапне утворення відповідних моношарів. Спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) були отримані для плівок MoS_2 , нанесених на підкладки Si-SiO_2 . Під дією лазерного збудження з довжиною хвилі 514,5 нм, об'ємний MoS_2 демонструє дві характерні смуги КРС біля 383 cm^{-1} та 408 cm^{-1} , що відповідають коливальним модам E_{2g}^1 та A_{1g} , зображені на рисунку 6.1б. Зі зменшенням товщини плівки спостерігається зближення піків E_{2g}^1 та A_{1g} , що може слугувати індикатором кількості шарів MoS_2 . У випадку товстої плівки, розрив між піками E_{2g}^1 та A_{1g} становить приблизно 25 cm^{-1} , тоді як у моношарі ці піки знаходяться на 386 cm^{-1} та 405 cm^{-1} відповідно, з відстанню приблизно 19 cm^{-1} між ними. Збільшення різниці частот у об'ємному MoS_2 можна пояснити впливом сусідніх шарів на ефективну силу пружності між атомами та збільшенням діелектричного екранування кулонівських взаємодій на великій відстані.

На рисунку 6.1в представлено спектри комплексного показника заломлення та оптичної провідності для моношару MoS_2 та об'ємного зразка, отримані шляхом апроксимації з використанням вимірних еліпсометричних параметрів. У спектрах $k(\omega)$ та $n(\omega)$ виділяються два основних піка на енергіях приблизно 1,88 еВ та 2,04 еВ у червоній області спектру. На коротших довжинах хвиль як дійсна, так і уявна частини показника заломлення моношару MoS_2 перевищують аналогічні показники для об'ємного матеріалу. У діапазоні енергій фотонів від 1,5 до 3,8 еВ спостерігаються дві області значного поглинання, пов'язані з екситонними піками А та В у діапазоні від 1,8 до 2,5 еВ та екситонними піками С та D у діапазоні від 2,7 до 3,3 еВ відповідно [184]. Виявлено, що моношаровий MoS_2 має високий показник заломлення (близько 6) біля 3 еВ. Також для моношару MoS_2 спостерігається невеликий зсув двох піків у спектрі уявної частини показника заломлення до синьої області порівняно з об'ємним матеріалом. Цей зсув піків екситонного поглинання можна пояснити різницею в енергіях екситонів А та В. Також існує пік у спектрі уявної частини показника заломлення моношару MoS_2 близько 3 еВ, що може бути

пояснено з зв'язаними екситонами С та D. Важливо порівняти ці дані з основними особливостями зонної структури, описаними в дослідженні. Згідно з результатами розрахунків [202], край валентної зони на дисперсійній кривій $E(k)$ розщеплений через спіно-орбітальну взаємодію, особливо в К-точці зони Бріллюена. Оптичні переходи між розщепленою валентною зоною та зоною провідності породжують два чіткі низькоенергетичні піки в спектрі поглинання, відомі як екситони А та В [202]. Вимірювання показують різницю енергій між цими піками приблизно в 0,16 еВ, що відповідає спіно-орбітальному розщепленню в К-точці зони Бріллюена і добре корелює з теоретичними розрахунками близько 0,15 еВ. Це свідчить про появу двох виразних піків поглинання у моношару MoS_2 при енергіях 1,88 та 2,04 еВ, що відповідають сильно зв'язаним екситонам А і В відповідно.

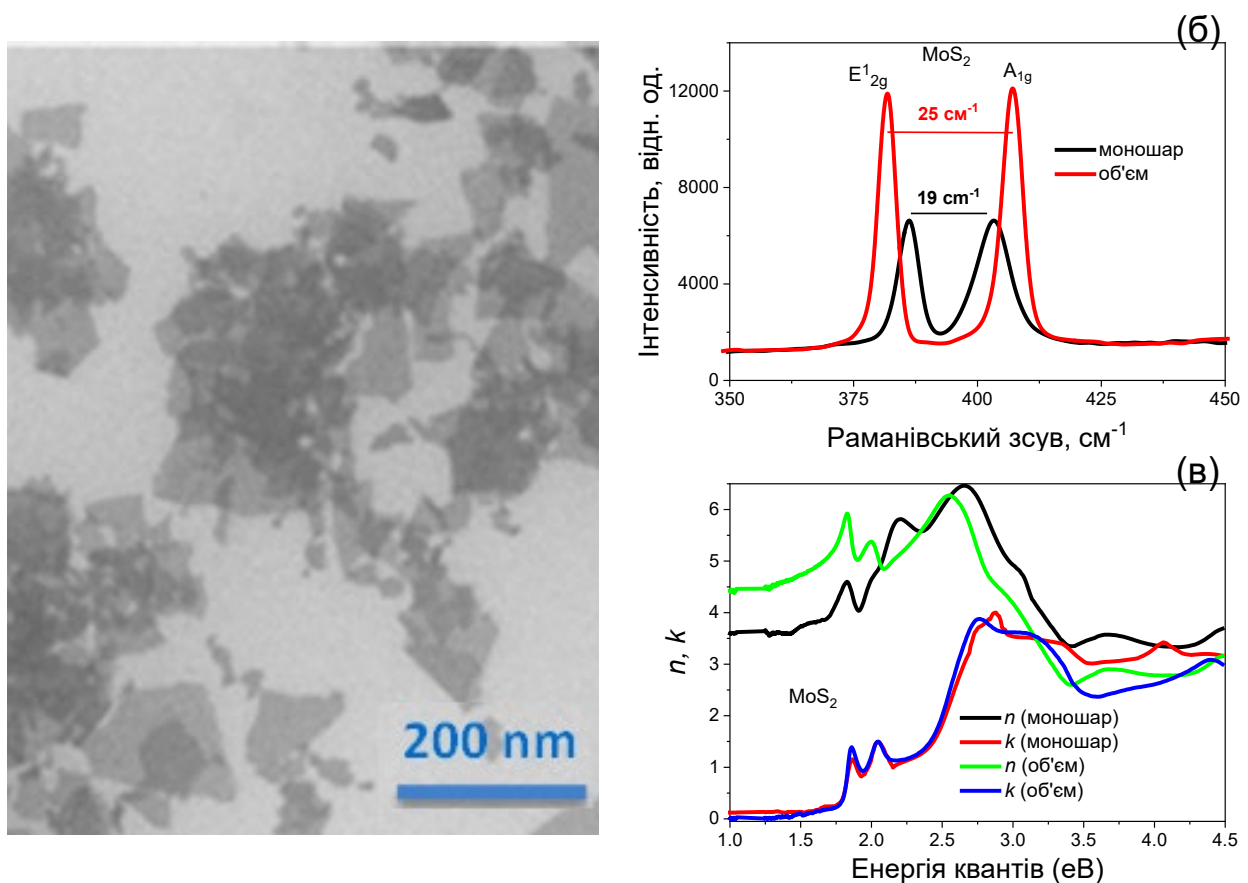


Рисунок 6.1 Оптичні характеристики моношару MoS_2 : а) SEM-зображення моношарових флейків MoS_2 (Вставка: схематична структура моношарів TMD). б) Спектри КРС моношару MoS_2 та об'ємної плівки. в) отримані з еліпсометричних вимірювань оптичні константи моношару та об'ємної плівки MoS_2 [184].

Порівняння комплексних показників заломлення ($n^* = n + ik$) для моношарів MoS_2 підтверджує якісну відповідність між одношаровими діелектричними функціями та їх об'ємними аналогами. Визначальними особливостями спектрів моношарів є чіткі піки в нижньому енергетичному діапазоні ($E < 2,5$ eV) широкі та низькі осциляції на вищих енергіях фотонів ($2,5 < E < 4,5$ eV). Отримані оптичні константи n і k відображають інтенсивну дисперсію та поглинання, асоційовані з екситонними парами A і B, що виникають через спін-орбітальне розщеплення. Ця структура є яскравішою, детальнішою та більш вираженою для сульфідних моношарів порівняно з селенідними, що підтверджено еліпсометрією та вимірюваннями пропускання.

Піки екситонного поглинання A і B, пов'язані з прямими міжзонними переходами у точці K зони Бріллюена, узгоджуються з попередніми дослідженнями як для моношарів, так і для об'ємних зразків. Різниця енергій між цими піками слугує індикатором сили спін-орбітальної взаємодії, що відповідає теоретичним прогнозам. Спін-орбітальне розщеплення в точці K валентної зони для моношарових TMD може бути оцінене через енергетичну різницю між піками екситонів A і B. Виявлено, що спін-орбітальний зв'язок для одношарових MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 і WSe_2 становить приблизно 0,16, 0,26, 0,37 і 0,55 eV відповідно, що підтверджується як теорією, так і експериментальними даними диференціального відбивання для механічно відшарованих одношарових WS_2 та WSe_2 .

Теорія вказує на те, що енергія спін-орбітального розщеплення збільшується з четвертим ступенем середнього атомного номера компонентів, що призводить до значного спін-орбітального розщеплення (близько 0,55 eV) у моношарі WSe_2 . Зростання енергій екситонів A, B, C, і D відображає зміцнення екситонного зв'язку та розширення заборонених зон в моношарових TMD. Ефект квантового обмеження, що призводить до зсуву максимумів екситонів до більших енергій із зменшенням товщини зразків, можна розуміти як наслідок зменшення міжшарових взаємодій. Екситони A і B, розташовані в точці K зони Бріллюена, переважно формуються з d-орбіталей металів і є просторово локалізованими в площині атомів металу, міжшарові взаємодії в об'ємному матеріалі значно не впливають на енергію

переходу. При високих енергіях ($E > 2,5$ eV), пов'язані з переходами за межами точки К, залучаються орбіталі халькогенідів, що призводить до більших енергетичних зсувів. Відмінності у величині дійсної частини показника заломлення n та коефіцієнті екстинкції k в області 3-4,5 eV, які є більшими порівняно з об'ємними аналогами, підкреслюють унікальні оптичні властивості моношарових TMD [184].

Спектри оптичної провідності $\sigma(\omega)$ важливі для аналізу основних характеристик густини електронних станів навколо критичних точок, де можливі сингулярності Ван Хова. Ці сингулярності, які впливають на дисперсію енергії електрона, можна апроксимувати як функцію вектора імпульсу \mathbf{k} біля критичних точок за формулою $E(\mathbf{k}) = E(0) + \alpha_1 k^2_1 + \alpha_2 k^2_2 + \alpha_3 k^2_3 + \dots$, де розмірність критичної точки визначається кількістю ненульових коефіцієнтів α , з двома ненульовими α для 2D систем.

Оптична провідність $\sigma(\omega)$, що виводиться з уявної частини діелектричної функції, та коефіцієнт поглинання α_{abs} , отриманий з вимірювань пропускання для одношарових та об'ємних TMD, показує більші значення для моношарів. Це вказує на те, що оптична провідність ефективно відображає основні властивості загальної функції густини станів $J(E) \propto E \varepsilon_2(\omega) = \sigma(\omega)$, що робить її особливо релевантною для досліджень зонної структури моношарів.

У спектрах $\sigma(\omega)$ для TMD чітко виділяється серія вузьких розділених піків на більш високій енергії, ніж екситони А та В, що свідчить про прямі оптичні переходи в точках М та Г зони Бріллюена. Ультрафіолетова область в $\sigma(\omega)$ також містить особливості, аналогічні до тих, що спостерігаються в традиційних напівпровідниках, ймовірно, внаслідок комбінації декількох критичних точок.

Спостережувана сильніша структура поглинання в діапазоні 2,5-4,5 eV для сульфідів, порівняно з селенідами, вказує на вищу інтенсивність оптичних переходів. Схожість форм та положення особливостей у $J(E)$ між MoS_2 (WS_2) та MoSe_2 (WSe_2) підкреслює загальну подібність зонних структур цих матеріалів, що узгоджується з теоретичною моделлю Вільсона та Йоффе.

Розуміння помітної відмінності між молібденовими Mo та вольфрамовими W сполуками впливає з декількох ключових факторів:

1) Зі збільшенням атомного номера металу, ефект від поля ліганду халькогену на "d" металеві орбіталі стає сильнішим через зміну електронегативності та орбітальних радіусів. Це призводить до формування ширшої "d" зони з "s-p" зоною провідності у вольфрамових сполуках порівняно з молібденовими.

2) Перекриття зовнішніх орбіталей у великих атомах W з їхніми найближчими металевими сусідами є інтенсивнішим. Це збільшує ширину "d" та "s-p" провідних зон для моношарів на основі W.

Модельована діелектрична функція $\varepsilon(\omega)$ та оптична провідність $\sigma(\omega)$ для моношарів TMD можуть бути представлені через серію Лоренціанів,

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_{k=1}^N \frac{f_k}{E_k^2 - E^2 - iE\gamma_k} \quad (6.1)$$

де f_k , E_k та γ_k відповідають за силу осцилятора, енергію спектрального резонансу та спектральну ширину k-го осцилятора відповідно. Взаємозв'язок між дійсною частиною оптичної провідності $\sigma(\omega)$ та діелектричною проникністю $\varepsilon(\omega)$ описується через вказане співвідношення $\sigma(\omega) = \text{Re}[i(1 - \varepsilon(\omega))\omega]$. Параметри цієї моделі для чотирьох аналізованих моношарів TMD були визначені шляхом апроксимації експериментальних даних згідно з формулою (6.1). Досягнуто високої ступені відповідності між експериментальними даними $\sigma(\omega)$ та аналітичним виразом, з параметрами f_k , E_k та γ_k , що вказані в таблиці 6.1 [175]. Варто зазначити, що точність підгонки для енергій вище 3,5 eV може бути обмеженою через потенційний вплив шорсткості плівок та наявності домішок на експериментальні результати [184].

Таблиця 6.1.

Модельні параметри оптичної провідності моношарового MoS₂, апроксимовані дисперсійними співвідношеннями мульти-лоренціанів.

k	MoS ₂		
	E_k (eV)	f_k (eV ²)	γ_k (eV)
k_1	1.85	0.25	0.06
k_2	2.05	1.0	0.1
k_3	2.77	35	0.4
k_4	2.27	10	1.2
k_5	3.35	80	0.95
k_6	5.1	180	1.3

На рис. 6.2 представлено спектри КРС, де можна відмітити смуги, що належать до вібраційних мод E_{2g}^1 (коливання у площині) та A_{1g} (коливання перпендикулярно до площини). Зі зростанням товщини від двох до багатьох шарів, ці смуги демонструють червоний зсув для E_{2g}^1 та синій зсув для A_{1g} . Такі зміни у спектрах обумовлені посиленням кулонівських взаємодій між атомами молібдену з підвищенням числа шарів, а також впливом електронно-фононного зв'язку.

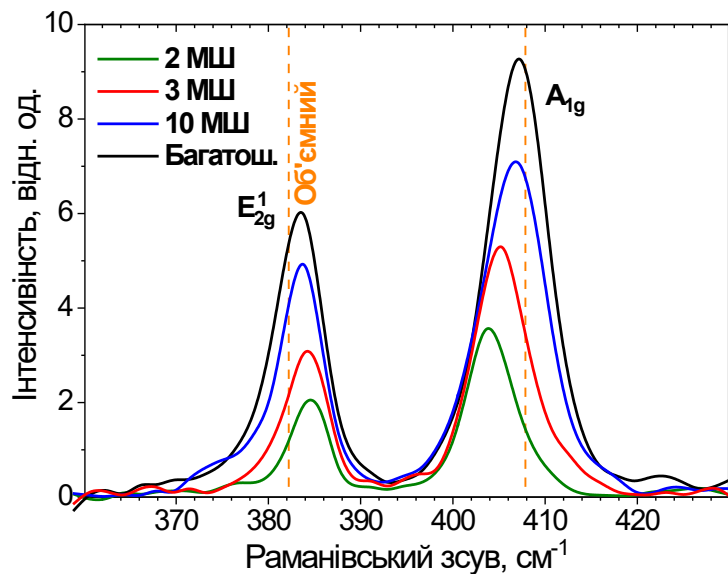


Рисунок 6.2 Спектри мікро-КРС (300 К) мод E_{2g}^1 and A_{1g} на флейках різної товщини (для порівняння пунктиром показано положення смуг для об'ємного MoS₂).

На рисунку 6.3 представлені спектри мікро-ФЛ вказаних флейків, які містять дві основні смуги. Ці смуги є екситонними [198] і асоційовані зі спін-орбітальним розщепленням у валентній зоні MoS_2 . Короткохвильова смуга В пов'язана з екситоном В, в той час як довгохвильова смуга А є більш складною і може бути поділена на компоненти A^0 , асоційовану з екситоном А, та A^- , що відповідає емісії так званого тріона. Тріон, що має негативний заряд, формується з екситона та додаткового електрона і зустрічається лише в ультратонких шарах. З тоншенням флейка, усі смуги, як очікується, зміщуються у короткохвильовий діапазон через зміни у зонній структурі.

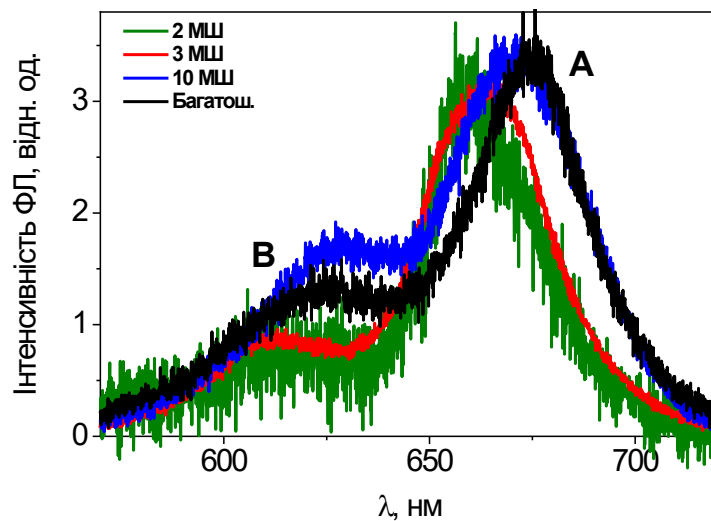


Рисунок 6.3 Спектри ФЛ флейків MoS_2 різної товщини при 300 К (збудження 532 нм).

6.2. Фотопровідність структур $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ з 2D флейками MoS_2

Завдяки зниженому впливу розбіжностей між ґратковими сталими у флейках, що з'єднуються ван-дер-Ваальсовими силами, двовимірні плівки з інтегрованими квантовими точками відкривають можливість формування гетеропереходів з широким спектром комбінацій матеріалів без створення додаткових дефектів через невідповідність ґраток [203, 204]. Така гнучкість у виборі матеріалів дозволяє точне налаштування електронних характеристик цих гетероструктур "за запитом", сприяючи розробці різноманітних електронних та оптоелектронних пристроїв. Наприклад, двовимірні напівпровідники з дихалькогенідів перехідних металів (TMD), зокрема MoS_2 у формі флейків, можуть утворювати гетероперехід із

монокристалічним кремнієм із потенційним бар'єром близько 0.2 eV [205], що є обнадійливим для створення фотодетекторів та сонячних батарей.

АСМ-зображення плівки MoS₂ на SiO₂/Si підкладці представлено на рис. 6.4. Дослідження показало, що двовимірні флейки MoS₂ формують конгломерати розміром від десятків до сотень нанометрів, причому плівка має несуцільну структуру.

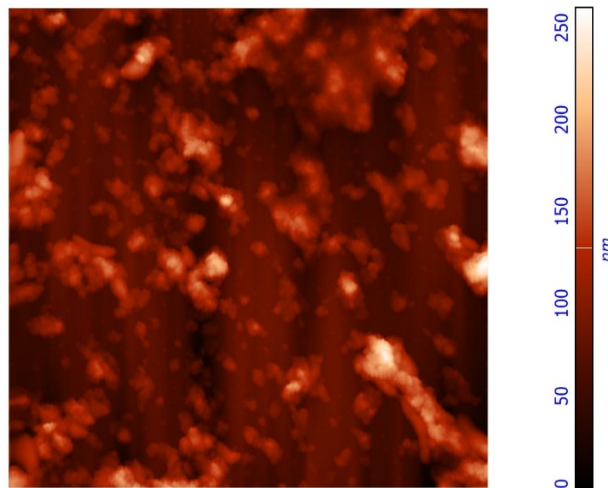


Рисунок 6.4 АСМ зображення плівки MoS₂ на поверхні структури SiO₂/Si [12].

Оптичні характеристики сформованих плівок MoS₂ були вивчені за допомогою фотолюмінесцентної спектроскопії та Раманівського розсіювання. Раманівський спектр плівки на SiO₂/Si підкладці, представлений на рис. 6.5а, містить пік, що відповідає субстрату кремнію біля 520 см⁻¹, та піки на 383.8 см⁻¹ (E_{2g}^1) та 407.9 см⁻¹ (A_{1g}), що характеризують MoS₂. Різниця між цими останніми піками дозволяє оцінити кількість шарів MoS₂, з розширенням від 19 см⁻¹ для одношарової плівки до 25 см⁻¹ для багатошарової. Виявлена різниця в 24.1 см⁻¹ вказує на утворення плівки з двовимірних флейків MoS₂. Фотолюмінесцентний спектр плівки, показаний на рис. 6.5б, характерний для MoS₂ з піками, що відображають енергію екситонних переходів близько 1.6 eV (800 нм), типову для об'ємного MoS₂, що вказує на внесок агрегованих флейків MoS₂.

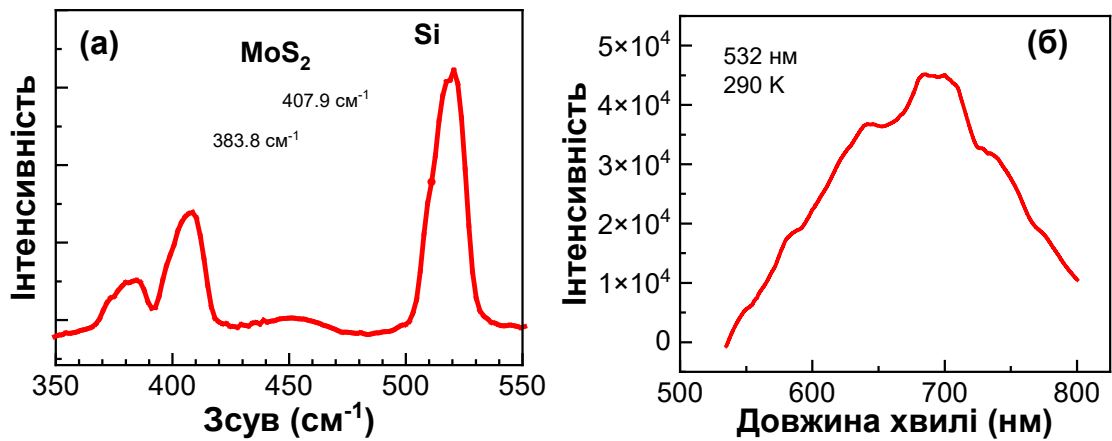


Рисунок 6.5 Раманівський спектр (а) та спектр фотолюмінесценції (б) плівки MoS₂ на поверхні структури SiO₂/Si [12].

Створені структури продемонстрували фоточутливість, при цьому застосування плівки MoS₂ підвищувало фотоелектричну реакцію. Для дослідження механізму цього феномену були проаналізовані спектральні характеристики фотопровідності за температури 290 К і під впливом модульованого з частотою 120 Гц світла. На рис. 6.6 представлені спектри фотопровідності для SiO₂/Si та MoS₂/SiO₂/Si структур. Мінімальна енергія фотонів, яка спричиняла збільшення струму при опроміненні, становила 1.05 еВ, що відповідає ширині забороненої зони кремнію, тобто ініціюванню міжзонних переходів у кремнієвій основі. У фотопровідності структури MoS₂/SiO₂/Si у діапазоні від 1.55 до 2.6 еВ було виявлено внесок фотозбуджених носіїв заряду в MoS₂.

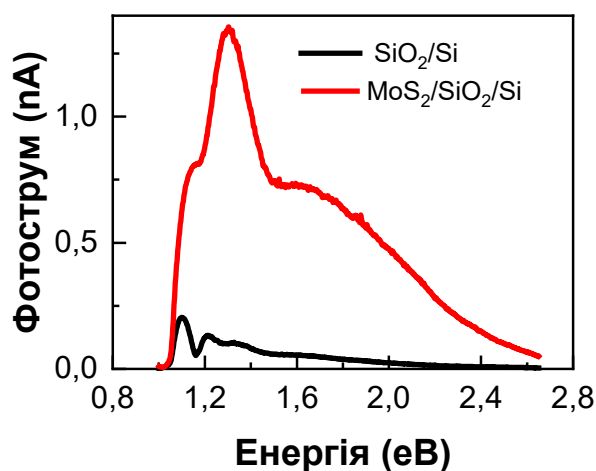


Рисунок 6.6 Спектри фотопровідності структур SiO₂/Si та MoS₂/SiO₂/Si при 290 К [12].

6.3 Морфологія 2D-QD MoS₂-AgInS₂ гетероструктур

Раманівські та фотолюмінесцентні спектри синтезованих гетероструктур були отримані за допомогою мікроскопічної системи Рамана XploRA від Horiba Scientific GmbH, використовуючи збудження на довжині хвилі 532 нм з потужністю 100 мкВт, сфокусоване в точку діаметром 1 мкм. Вимірювання фотолюмінесценції проводились при температурах від 89 до 300 К.

На рис. 6.7а представлено спектри фотолюмінесценції при кімнатній температурі для поверхні з квантовими точками AgInS₂ (червоний графік) та ділянки з флейком MoS₂ на квантових точках (зелений графік). Смуга фотолюмінесценції, асоційована з AIS, при 290 К відповідає краю поглинання водного розчину, використаного для створення тонких плівок (див. рис. 6.10).

Для аналізу кристалічної якості утвореної гібридної структури були застосовані мікро-раманівська спектроскопія та рентгеноструктурний аналіз (XRD). Раманівський спектр області MoS₂/AgInS₂ (зелений графік на рис. 6.7) включає слабкий двійний фононний пік близько 300 см⁻¹, типовий для дуже малих квантових точок AIS. Інший типовий пік AIS близько 350 см⁻¹ присутній у спектрі чистих квантових точок (червоний графік) і частково прихований через перекриття з інтенсивнішими раманівськими модами MoS₂ близько 384.2 см⁻¹ (E_{2g}^1) і 406.5 см⁻¹ (A_{1g}), що відповідає літературним даним по флейкам MoS₂. Різниця між цими піками дозволяє оцінити кількість шарів у флейку, залежно від їх товщини, розширюючись від 19 см⁻¹ для одношарових до 25 см⁻¹ для багатошарових флейків MoS₂. Виміряна різниця в 22,3 см⁻¹ свідчить про двошарову структуру досліджуваного флейку MoS₂.

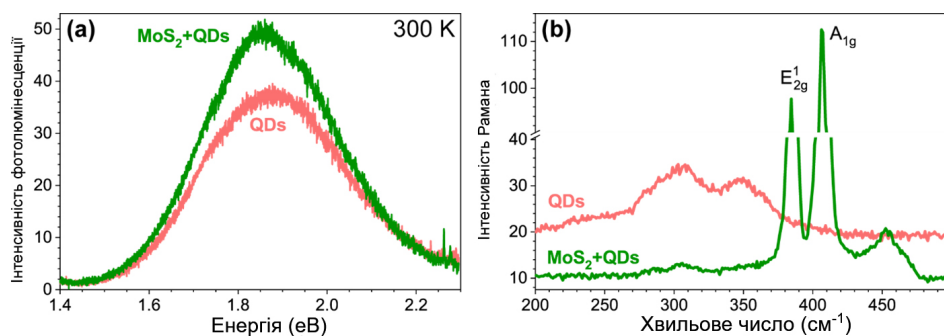
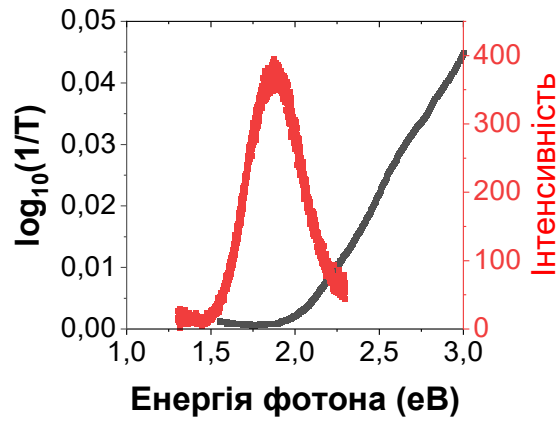


Рисунок 6.7 Спектри фотолюмінесценції при кімнатній температурі (а) та Раманівські спектри для ділянки поверхні лише з КТ AgInS₂ (червона крива) та області флейку MoS₂ на поверхні КТ



[149].

Рисунок 6.8 Спектр ФЛ плівки з КТ AgInS₂ при 290 К і спектри поглинання водного розчину КТ AgInS₂, який використовувався для виготовлення плівки.

Після процесу відпалу якість структури плівки AIS значно покращується, оскільки ліганди перетворюються або розкладаються, що було встановлено на основі даних рентгеноструктурного аналізу (XRD) та інфрачервоної Фур'є спектроскопії (FTIR). За даними XRD (див. рис. 6.9а), термічна обробка при 350 °С тривалістю 1 година спричинила появу виразних піків (ширина на половині висоти (FWHM) 0,7° 2θ) фази шпінелі замість дуже широких піків (FWHM 5,0° 2θ) тетрагональної фази. Використання методу Шерера для оцінки розміру квантових точок вказало на зміну розмірів з 1,5-1,7 нм до 12-13 нм до та після процесу відпалу, відповідно. Це свідчить про те, що процес перетворення або розкладу лігандів ефективно завершується при 350 °С, що також підтверджено змінами в спектрах FTIR після відпалу (див. рис. 6.9 б).

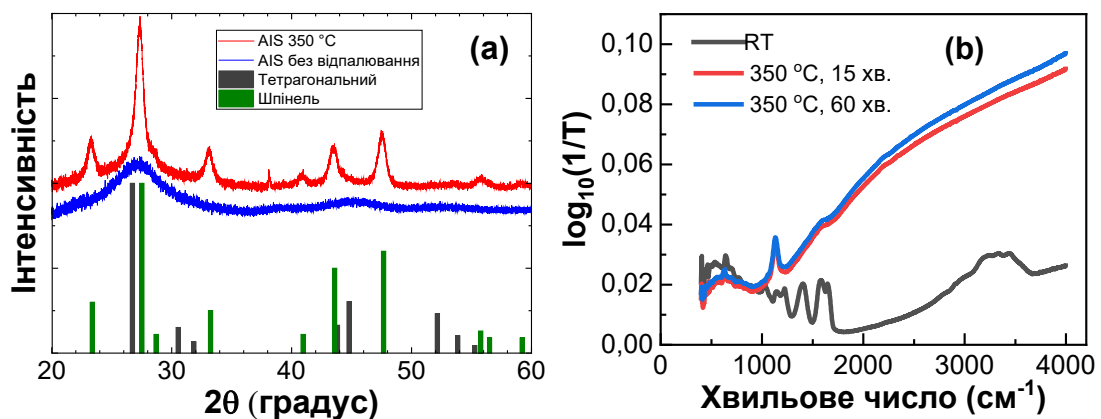


Рисунок 6.9 а) Рентгенограми XRD (Cu Kα) товстих плівок AIS КТ на склі до і після відпалу при температурі 350 °С. Вертикальні смуги відповідають дифракційним діаграмам порошків із бази даних ICDD. б) Спектри інфрачервоного поглинання (FTIR) плівок AIS КТ на недоповіданому кремнії до і після відпалювання при 350 °С.

6.4 Спектри фотопровідності гідбридних плівок 2D-QD MoS₂-AgInS₂

Спектри фотопровідності (ФП) плівок з гідбридної структури 2D-0D MoS₂-AgInS₂ були проаналізовані в температурному діапазоні від 10 до 290 К, використовуючи як модульоване з частотою 120 Гц, так і неперервне фотозбудження. Неперервне фотозбудження має велике значення для застосувань, хоча і включає ефекти від тривалих електронних пасток. В той же час, результати, отримані з модульованого фотозбудження, виявилися більш розкриваючими з погляду аналізу та розуміння спектральних складових. На рис. 6.10 представлено спектральні залежності амплітуди ФП та фазового зсуву між модульованим збудженням і фотострумом, зафіксовані при різних температурах. Спектри фотопровідності були нормалізовані до інтенсивності збуджувального світла на всьому спектральному діапазоні.

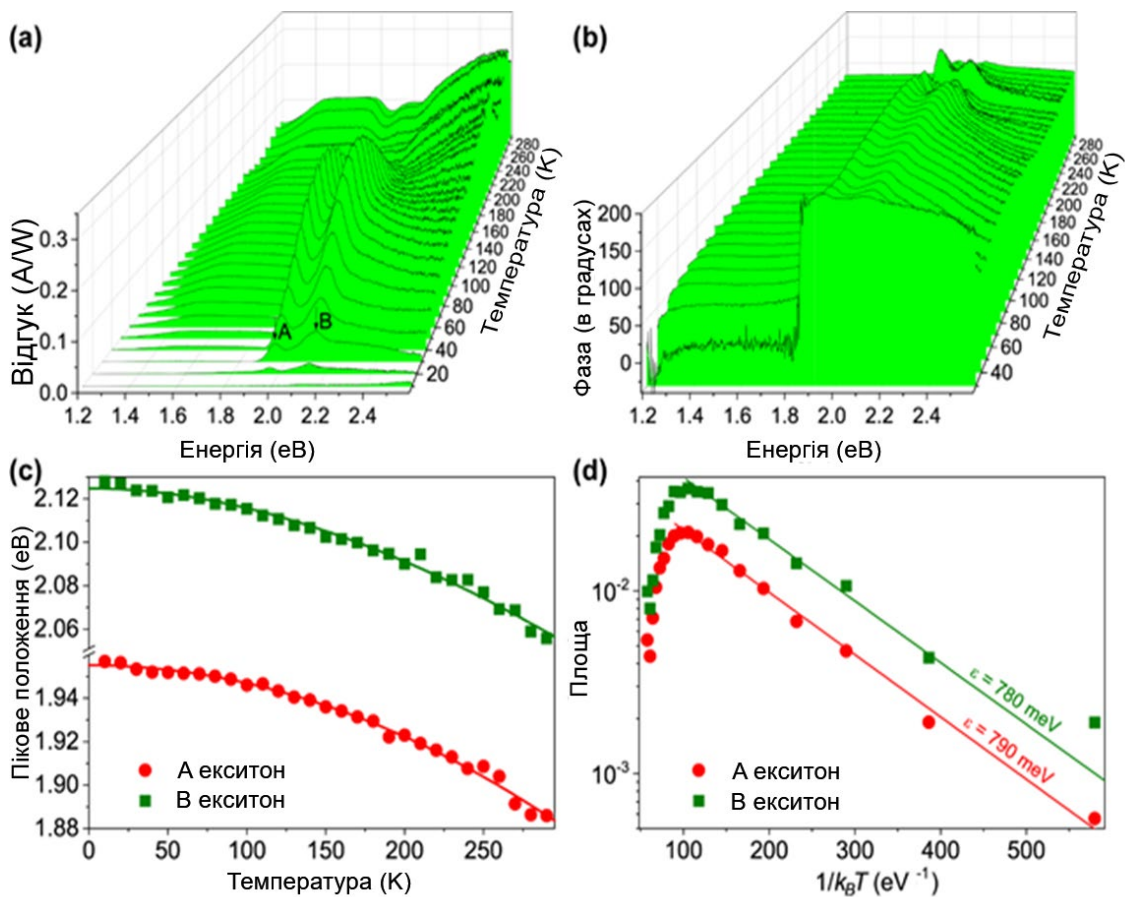


Рисунок 6.10 Спектральні залежності амплітуди ФП (a) і фазового зсуву між модульованим збудженням і фотострумом (b), виміряні при різних температурах при модульованому фотозбудженні. (c) Положення максимумів на спектрі ФП, які відповідають екситонам типу А та Б. Екситонні внески, пов'язані з флейком MoS₂ при різних температурах, отримані зі спектрів ФП (a). Прямі лінії – апроксимовані криві функцією $\sim \exp(-\varepsilon/kT)$ для екситонів типу А і типу В [149].

Спектри ФП включають декілька компонентів, зокрема внески від наноструктур $\text{MoS}_2\text{-AgInS}_2$ та кремнієвої основи. Початок спектра біля 1.2 eV вказує на фотозбудження носіїв в кремнії, що зростає з температурою і передається через ємнісний зв'язок кремнієвої основи з флейком MoS_2 через 300-нм шар SiO_2 . Піки в діапазоні 1.9-2.1 eV пов'язані з генерацією екситонів типу А і В при збудженні MoS_2 , демонструючи зсув до менших енергій при збільшенні температури, подібно до фотолюмінесцентних спектрів. Амплітуда фотовідгуку MoS_2 змінюється немонотонно з температурою, зі зростанням екситонних піків до 100 К, потім зниженням їх інтенсивності, а при температурі вище ~ 200 К вони перетворюються на впадини на тлі зростання ФП у високоенергетичній частині спектра.

Щоб розуміти поведінку екситонних піків, необхідно визначити джерело фонового сигналу. Нижче характерних піків MoS_2 помітний додатковий внесок біля 1,6 eV, який стає виразнішим при вищих температурах. Спектри, нормовані до максимального фотовідгуку від кремнію і отримані при різних температурах, демонструють збільшення внеску MoS_2 зі зниженням температури. Водночас, при температурах вище 240 К, в спектрах ФП, виміряних з модульованим збудженням, з'являються провали, що свідчить про нефотоактивне поглинання екситонів в MoS_2 , коли вони розпадаються та рекомбінують, не вносячи вклад у фотопровідність.

Амплітуда сигналу ФП від MoS_2 , була отримана за допомогою підгонки фону гаусівською функцією, як показано на рис. 6.12, тоді як компоненти А і В були апроксимовані лоренцієвськими функціями. Дані при високих температурах мають певні спотворення, але піки екситонів MoS_2 переважають у спектрах фотопровідності при температурах нижче ~ 100 К, що робить дані в цьому діапазоні надійними. Площі піків зменшуються з температурою через рекомбінацію за механізмом Шоклі-Ріда-Холла [149]. Підгонка цих піків функціями $\sim \exp(-\varepsilon/kT)$ дозволяє оцінити параметр ε , що вказує на енергію, необхідну для активації електрона і його участі у провідності, або енергію дисоціації екситона. Площа піка зменшується з підвищенням температури, відповідно до зростання ймовірності дисоціації екситонів, що є необхідним для генерації пар електрон-дірка у

фотопровідності.

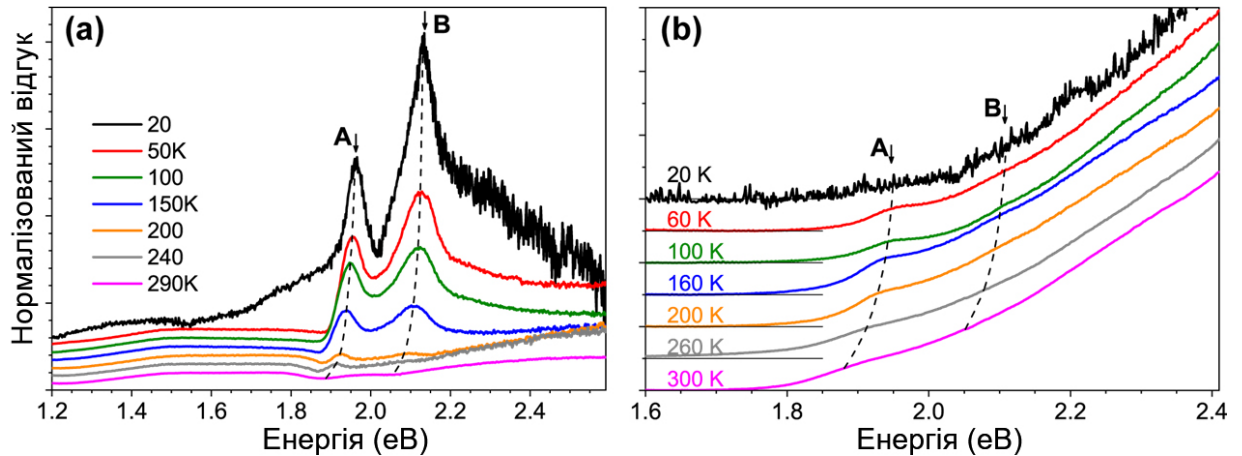


Рисунок 6.11 Температурно-залежні спектри фотопровідності, виміряні при модульованому (a) та неперервному (b) фотозбудженні, нормовані до максимального фотовідгуку від кремнію при 2,4 eV [149].

Форма спектрів фотопровідності змінюється в залежності від типу фотозбудження: неперервного або модульованого. При неперервному освітленні (CW) фотопровідність визначають як різницю між загальною провідністю під освітленням та темною провідністю (без освітлення), за умови, що всі інші параметри залишаються незмінними, як і при модульованому освітленні. Важливо відмітити, що для того, щоб фотогенеровані вільні електрони та дірки могли внести свій вклад у спектр фотопровідності при неперервному збудженні, вони повинні подолати відстань між електродами після розпаду екситону.

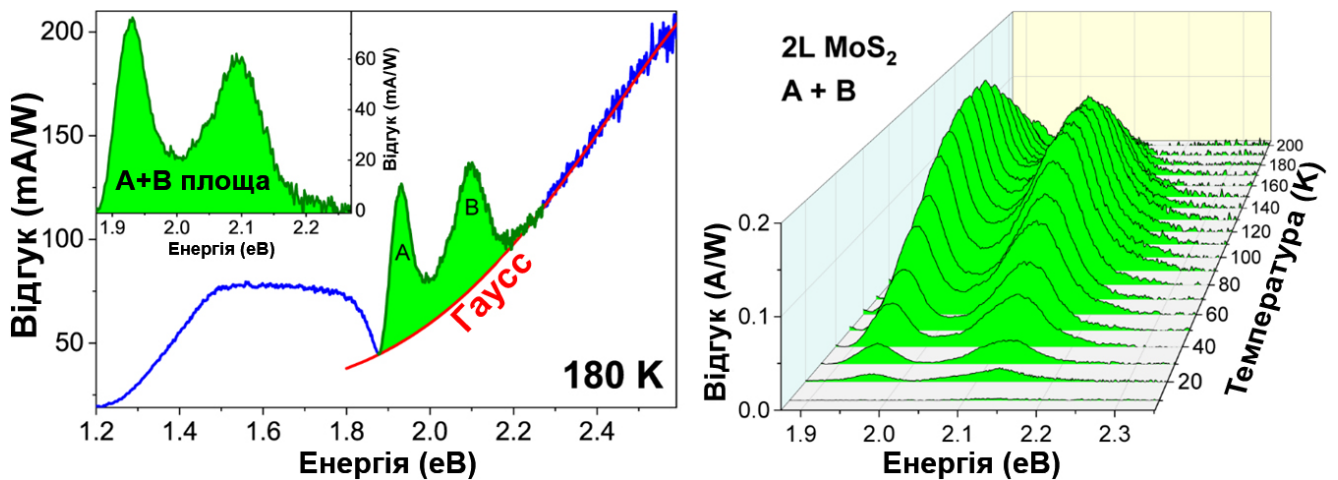


Рисунок 6.12 Ліворуч: Вилучення екситонного сигналу від MoS_2 зі спектрів фотопровідності при 180 K шляхом підгонки фонового нахилу за допомогою гаусівської функції. Праворуч: Вилучений фотовідгук екситона при різних температурах.

На рисунку 6.13 представлені спектри фотопровідності, отримані за умов неперервного фотозбудження при різних температурах. Для порівняння, ці спектри, які були нормовані та візуально відокремлені по вертикалі, також демонструються на рисунку 6.12 разом із спектрами ФП, зареєстрованими за модульованого збудження. Хоча спектри містять аналогічні внески, як і при модульованому збудженні, екситонні піки виявилися менш визначеними через підвищений рівень фонового сигналу від кремнієвої основи та квантових точок. Значно виразніші екситонні піки при модульованому збудженні можна інтерпретувати через аналіз фазових спектрів, показаних на рис. 6.13б. Видно, що фаза значно змінюється з початком екситонного поглинання в MoS_2 у діапазоні 1,6–1,8 еВ, показуючи зміну близько 30° при температурах, що наближаються до кімнатних, і близько 180° при нижчих температурах. В фазових спектрах також помітні внески екситонів. Різниця у часі життя фотогенерованих носіїв заряду в різних шарах, що призводить до різного часового зсуву електричних відгуків відносно оптичного сигналу, ймовірно, є причиною такої форми фазових спектрів. Додатково, емнісний зв'язок між кремнієвою основою та срібними електродами на поверхні зразка сприяє зсуву, що веде до найбільш помітної фазової зміни понад початкове поглинання в верхньому шарі MoS_2 -КТ у вивченій гетероструктурі.

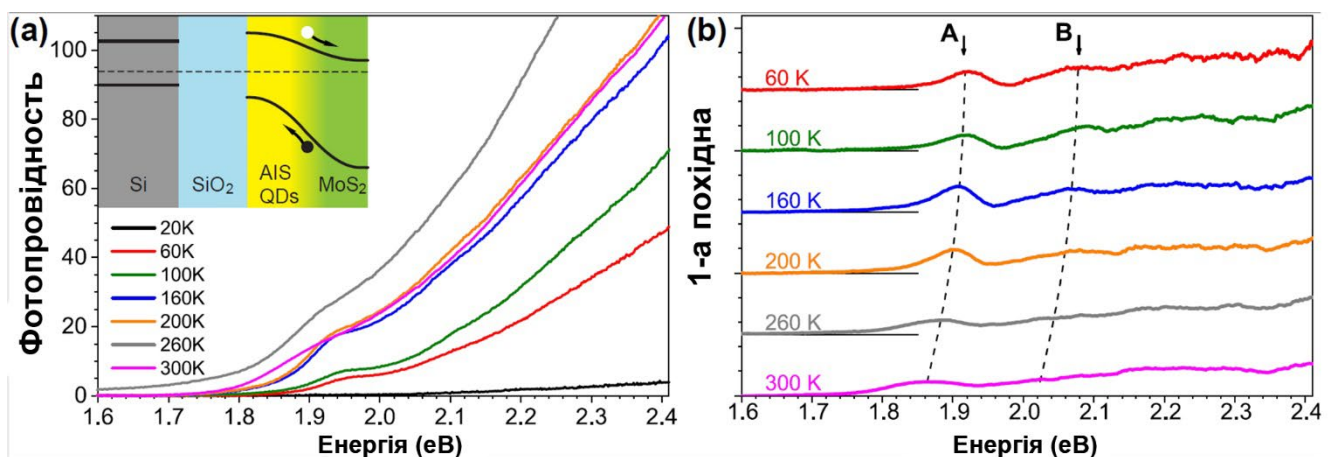


Рисунок 6.13 Спектри CW фотопровідності (а) та їх перші похідні (б), виміряні при різних температурах. На вставці схематично показано діаграму енергетичних зон структури з флейком MoS_2 , що розміщений на плівці з КТ AgInS_2 на підкладці SiO_2/Si . Наявність шару КТ формує вбудоване поле на межі розділу MoS_2 - AgInS_2 між КТ р-типу і 2D MoS_2 з n-типом провідності [149].

Спектри фотопровідності, які є більш чутливими та пропорційними до поглинання в порівнянні з прямими вимірюваннями поглинання, відтворюють усі характеристики спектрів поглинання, у тому числі сингулярності Ван-Хова, дозволяючи фіксувати зміни на п'ять порядків. Це робить числовий аналіз ефективним для ідентифікації компонент, які впливають на фотопровідність. На рисунку 6.13b представлена похідна першого порядку від залежності фотопровідності за різних температур, що виділяє поглинання екситонів.

Фотопровідність починається приблизно від 1,6 до 1,8 еВ, що відповідає піку фотолюмінесценції, спричиненому непрямыми переходами в MoS₂. Біля непрямого краю провідної зони фотопровідність повільно збільшується з енергією фотонів і може бути описана виразом:

$$I_{PC}(h\nu) = \frac{A}{h\nu} n_q (h\nu - \varepsilon_g^{ind} + h\omega_g)^2 + \frac{A}{h\nu} [1 + n_q] \cdot (h\nu - \varepsilon_g^{ind} - h\omega_g)^2$$

де ε_g^{ind} та $h\omega_g$ - енергія непрямой забороненої зони та енергія фононів відповідно, n_q - квантове число фотонів. Використовуючи ці умови, експериментальні спектри ФП можна адекватно апроксимувати прямими лініями при побудові залежності $d(I_{PC} * h\nu)/d(h\nu)$ від $h\nu$, що дозволяє визначити $\varepsilon_g^{ind} - h\omega_g$ та $\varepsilon_g^{ind} + h\omega_g$ з точок перетину цих ліній з віссю $h\nu$. Наприклад, величини ε_g^{ind} та $h\omega_g$ при 300 К виявились дорівнюють 1.648 еВ та 49 меВ відповідно, що є близькими до енергії основних фононних мод у двошаровому MoS₂, E_{2g}^1 (32 меВ) та A_{1g} (31 меВ). Окрім внеску непрямых переходів, спектри фотопровідності містять слабо виражені особливості, пов'язані з екситонами типів А і В (рис. 6.13б) у діапазоні 1,9-2,2 еВ на фоні збільшення сигналу з пороговою енергією близько 1,8 еВ при 30 К або 1,6 еВ при 240 К. Диференціювання спектрів виявляє піки, що відповідають екситонам типів А і В, схожі на спостережувані при модульованому збудженні на рис. 6.11a і рис. 6.11b.

Варто відзначити, що чутливість під час неперервного освітлення досягала декількох сотень А/Вт, значно перевищуючи показники при модульованому збудженні. Такі високі рівні відгуку при CW збудженні вказують на зовнішню

квантову ефективність, значно вищу за 100%. Раніше зазначалось про високий коефіцієнт підсилення фотопровідності в пристроях на основі MoS_2 , що було пояснено ефективним розділенням фотоіндукованих електронно-діркових пар за допомогою p-n переходу, утвореного на контакті між MoS_2 та WSe_2 p-типу. У нашому випадку, підвищення досягається завдяки зниженню швидкості рекомбінації неосновних носіїв заряду, які захоплюються довгоживучими локалізованими станами, в той час як фотогенеровані основні носії заряду можуть вільно переміщатися вздовж флейків MoS_2 , забезпечуючи можливість їх багаторазового проходження через електричне коло. Відомо, що електрони є основними носіями в 2D MoS_2 через наявність власних дефектів, таких як інтерфейсні дефекти на межі з підкладкою, спричинені присутністю атомів азоту, фосфору та кисню. Наявність ефективних пасток для дірок та/або ефективне розділення фотоіндукованих електронно-діркових пар є критичною умовою для досягнення високої фоточутливості. Контрольний зразок без AgInS_2 показав низьку фоточутливість, що свідчить про низьку якість інтерфейсу $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ та, можливо, високу густину центрів рекомбінації, що негативно впливає на фотопровідність.

У досліджених гібридних плівках 2D-QD $\text{MoS}_2\text{-AgInS}_2$ підсилення фотопровідності частково може бути зумовлене формуванням вбудованого електричного поля біля інтерфейсу. Гетероперехід між n-типом MoS_2 та плівкою квантових точок AgInS_2 , де просторове розділення носіїв заряду біля інтерфейсу $\text{MoS}_2/\text{AgInS}_2$ відбувається завдяки вбудованому електричному полю. Висока фоточутливість при CW збудженні зразка при температурах нижче 100 К зумовлена високою рухливістю електронів у 2D каналі MoS_2 та наявністю довготривалих глибоких пасток для дірок біля інтерфейсу $\text{MoS}_2/\text{AgInS}_2$ та/або в шарі квантових точок AgInS_2 [149].

Фотопровідність знижується з підвищенням температури через зростання концентрації основних носіїв заряду (електронів в MoS_2). Температурна залежність темної провідності демонструє термоактивне поведіння в діапазоні від 100 до 300 К. Лінійні сегменти на напівлогарифмічному графіку темного струму в залежності від оберненої температури дозволяють їх апроксимувати за допомогою

функції $\exp(-\varepsilon/kT)$ та оцінити енергію активації. Виявлені енергетичні рівні у 19, 47 та 93 меВ, асоційовані з дефектами MoS_2 , вказують на участь цих дефектів у активації провідності. Найглибший рівень дефекту залишається невизначеним, але ці стани діють як центри рекомбінації типу Шоклі-Ріда-Холла, знижуючи фотоелектричний відгук при високих температурах.

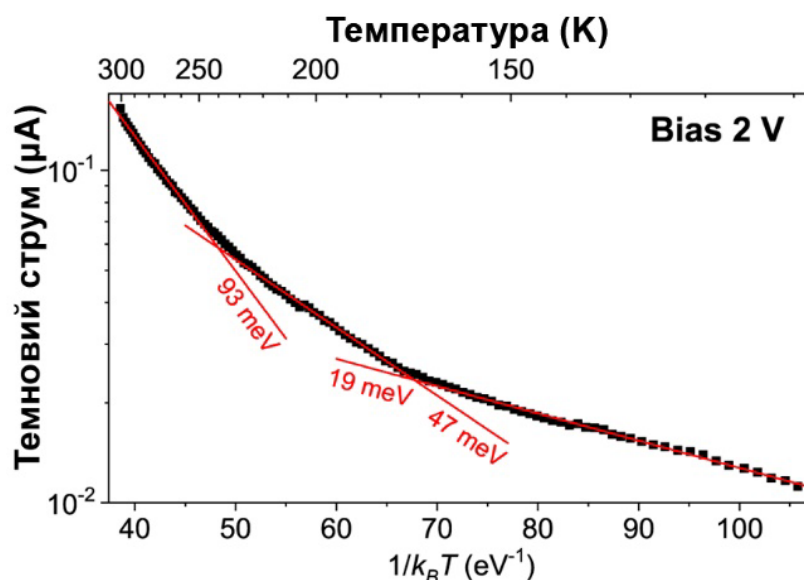


Рисунок 6.14 Температурна залежність темної електропровідності для плівки 2D-QD MoS_2 - AgInS_2 . Червоні асимптоти відповідають функціям $\sim \exp(-\varepsilon/kT)$ [149].

Були розроблені фоточутливі детектори, використовуюючи гібридні 2D-QD плівки MoS_2 - AgInS_2 , шляхом механічного переносу окремих флейків MoS_2 на квантові точки AgInS_2 . Дослідження показало високу фоточутливість цих пристроїв як при неперервному, так і при модульованому освітленні на різних температурах. Виявлено, що модульоване збудження забезпечує високу фоточутливість завдяки пасивації інтерфейсних станів тіоловими лігандами з розчину квантових точок та/або через вбудоване електричне поле біля інтерфейсу. Під час неперервного освітлення фотопровідність значно збільшується через ефективне підсилення, оскільки фотогенеровані основні носії заряду можуть вільно переміщатися у флейках MoS_2 , дозволяючи їм неодноразово проходити електричний ланцюг, тоді як дірки утримуються у глибоких станах квантових точок AgInS_2 .

Висновок до розділу 6

- За допомогою спектроскопічної еліпсометрії зі змінним кутом та спектроскопії пропускання були виміряні комплексні оптичні константи моношарів двовимірних матеріалів, зокрема дихалкогенідів перехідних металів як MoS_2 , отриманих хімічним шляхом відшарування. Дослідженням було визначено оптичну провідність та комплексні показники заломлення цих матеріалів. Порівняння з оптичними константами об'ємних аналогів цих матеріалів демонструє розбіжності, що вказує на зміцнення електронно-діркових взаємодій у моношарових дихалкогенідах перехідних металів.

- В спектрах поглинання моношарів MoS_2 були ідентифіковані виразні екситонні піки поглинання А і В у червоній частині спектру, що вказує на переходи в спин-орбітально розщеплених прямих зонах у точці К Бриллюєнової зони. Крім того, в оптичних спектрах моношарів MoS_2 виявлена серія різких піків з вищою енергією ($E > 2,5$ eV), які пов'язані з міжзонними переходами

- Спектри мікроФЛ кількешарових 2D-флейків MoS_2 демонструють дві широкі смуги, які відповідають екситону А, що перекривається з тріоном, і екситону В, спричинені спин-орбітальним розщепленням у валентній зоні MoS_2 . Розщеплення для флейків товщиною 2 та 10 моношарів оцінено в 130-137 меВ при 290 К, яке слабо зменшується з пониженням температури. Експерименти за різних температур виявили червоне зсув ФЛ з підвищенням температури та зниження інтенсивності, обумовлене термічно активованою безвипромінювальною рекомбінацією через посилення електрон-фононої взаємодії.

- Було вивчено вплив наноструктурованої золотої плівки на продуктивність фотоелектричного перетворення та довговічність стану нерівноважних носіїв заряду в фотодетекторах, що базуються на гетероструктурах ІТО-pSi. Встановлено, що застосування наноструктурованої плівки золота сприяє подовженню часу існування нерівноважних носіїв заряду у порівнянні з оригінальною структурою ІТО. Крім того, було доведено, що збудження поверхневих плазмонів сприяє

підвищенню ефективності фотоелектричного перетворення через локальне підсилення ефектів.

- Були створені фоточутливі пристрої, використовуючи гібридні 2D-QD плівки $\text{MoS}_2\text{-AgInS}_2$ за допомогою механічного переміщення окремих флейків MoS_2 на поверхню з квантовими точками AgInS_2 . Пристрої показали високу фоточутливість як при сталому, так і при модульованому світловому збудженні при різних температурах. Виявлено, що підвищення фоточутливості при модульованому збудженні зумовлене пасивацією інтерфейсних станів за допомогою тіолових лігандів з розчину квантових точок або формуванням вбудованого електричного поля біля інтерфейсу. Під час неперервного збудження фотопровідність значно зростала завдяки ефективному підсиленню, оскільки фотоіндуковані носії заряду вільно переміщалися у флейку MoS_2 , дозволяючи їм багаторазово пройти через електричне коло, в той час як дірки були захоплені глибокими станами в квантових точках AgInS_2 .

Висновки

- З'ясовано, що високоефективні плазмові пристрої, створені з використанням структур $\text{HfO}_2/\text{Cu}(\text{Ag})$ з додаванням графенових моношарів, володіють винятковими плазмонними властивостями, термічною і хімічною стабільністю, а також високою якістю поверхневих плазмонних резонансів. Ці комбіновані наноструктури, особливо тришарові графен/ HfO_2/Ag , виявилися найбільш перспективними для біосенсорних застосувань, завдяки їх новим діелектричним функціям, які забезпечують високу якість і більшу довжину поширення ППР.
- Встановлено, що нанесення верхніх покриттів графену, TiO_2 , та Al_2O_3 на тонкі шаруваті структури $\text{Cu}(\text{Ag})$ має значний вплив на їхні оптичні характеристики, зокрема показники заломлення, поглинання та оптичну провідність, які, за даними спектральної еліпсометрії, є високо чутливими до змін товщини та властивостей шарів.
- Виявлено, що включення графену в структуру $\text{Cu}(\text{Ag})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)$ суттєво модифікує її оптичні параметри, що зумовлено оптоелектронними властивостями цього матеріалу.
- Проведено комплексне дослідження оптичних та електронних властивостей аморфних металевих сплавів. Було виявлено значну анізотропію характеристик стрічок на основі нікелю ($\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$), де зміна орієнтації стрічки у власній площині призводить до зменшення плазмових та релаксаційних частот. Це явище пов'язане з наявністю внутрішніх пружних напружень, що виникають під час швидкого охолодження.
- Дослідження також підтвердило тісний зв'язок між хімічним складом та оптичною поведінкою. Зокрема, вміст кремнію та бору в нікелевих сплавах, а також хрому в залізних, суттєво впливає на електронну структуру, що відображається у змінах діелектричної проникності. Крім того, було встановлено, що технологічні параметри, а саме температура розплаву

стрічки $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{V}_{15}$, безпосередньо впливають на її кінцеві електронно-оптичні властивості через зміни в мікроструктурі.

- Спектроскопічні дослідження моношарів та кількшарових флейків MoS_2 виявлено важливі особливості їх оптичних властивостей. Ці дослідження підтвердили зміцнення електронно-діркових взаємодій у моношарах порівняно з об'ємними аналогами. Виявлені екситонні піки А та В та серія різких піків з вищою енергією свідчать про спін-орбітальне розщеплення та міжзонні переходи, що підкреслює унікальні оптичні характеристики MoS_2 . Спектри флуоресценції додатково демонструють ефекти спін-орбітального розщеплення, з розщепленням, що змінюється від 130 до 137 меВ при 290 К і знижується з пониженням температури, а також червоний зсув та зниження інтенсивності при збільшенні температури через термічно активовану безвипромінювальну рекомбінацію.
- Досліджено вплив наноструктурованих плівок, зокрема золота та гібридних 2D-QD систем $\text{MoS}_2\text{-AgInS}_2$, підтвердило значне підвищення фотоелектричної продуктивності та фоточутливості в фотодетекторах. Наноплівки золота забезпечують збільшення тривалості життя нерівноважних носіїв заряду та підсилення фотоелектричного перетворення за рахунок збудження поверхневих плазмонів. Гібридні плівки $\text{MoS}_2\text{-AgInS}_2$, створені механічним переміщенням флейків MoS_2 , показали високу фоточутливість, яка збільшується через пасивацію інтерфейсних станів тіоловими лігандами та формування вбудованих електричних полів, а також завдяки вільному переміщенню фотоіндукованих носіїв заряду, що сприяє повторному проходженню через електричне коло.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kravets, V., Poperenko, L., Kudryavtsev, Y., Kovanzhi, P. Optical properties and electron characteristics of noble-metal-dielectric oxide nanostructures with covered graphene layer. // In Optical Materials: X. 2023. Vol. 19, p. 100256.
2. P.O. Kovanzhi, I.H. Hyrman, V.G. Kravets, O.S. Kondratenko, L.V. Poperenko The conductivity effect of the top coating on optical properties of thin Cu(Ag)-layered structures. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2024. Vol. 27, No 1,
3. R. A. Ryskulov, A. Ya. Sribniy, Ye. R. Kovalevskyu, P. O. Kovanzhi, V. M. Prokopets, L. V. Poperenko. Automation of spectroellipsometric measurements within range of 1-4,9 eV by Beattie-Conn method. // Nanophotonics VII - SPIE. 2018, Vol. 10672
4. Kovanzhi, P.O, Babych, O.S., Poperenko, L.V., Yurgelevych, I.V. Optical anisotropy of the ribbon skin-layer of Ni-based amorphous metallic alloys. // 21st International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2020, Kyiv, 2020
5. Кованжі П.О., Прокопець В.М., Поперенко Л.В., Бондаренко В.А Автоматизований спектроеліпсометричний комплекс для застосування в оптичній метрології наноб'єктів. // Дванадцята Всеукраїнська наукова-практична конференція «Технічне регулювання, метрологія, якість, інформаційні та транспортні технології», Одеса, 2021 р., с.89-93
6. Kovanzhi P.O., Kondratenko O.S., Kravets V.G., Poperenko L.V., Roshchanskaya O.R. OPTICAL PROPERTIES OF METAL HETEROSTRUCTURES WITH GRAPHENE SURFACE LAYER. // III Всеукраїнської конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2021», 2021 р., с.50

7. O.Roshchanskaya, P.Kovanzhi, L.Poperenko, V.Kravets, O.Kondratenko Optical properties of Au- and Cu- based layered structures. // 22nd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2021, Kyiv, 2021
8. Kovanzhi, P.O, Poperenko, L.V., Yurglevych, I.V. Optical anisotropy of surface layers of ribbons of the iron-based amorphous alloys. // 23rd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2022, Kyiv, 2022
9. V.G.Kravets, L.V.Poperenko, Y.V.Kudryavtsev, P.O.Kovanzhi Enhancement of surface plasmon resonance in hybrid noble metal-dielectric nanostructures covered by graphene. // 9-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Ужгород, 2023 р., с. 318-319.
10. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., Kovanzhi P.O. Photoexcited charge carrier transport in solution-processed MoS₂ thin films. // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023) Bukovel, 2023,– Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 609.
11. Hyrman I.H., Kondratenko O.S., Kravets V.G., Kovanzhi P.O., Poperenko L.V The conductivity effect of upper coating on optical properties of thin Cu (Ag)-layered structures. // 20th International Conference on Global Research and Education, Japan, 2023
12. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., Kovanzhi P.O. Photoconductivity in two-dimensional MoS₂ thin films.// 20th International Conference on Global Research and Education, Hamamatsu, Japan, 2023
13. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., Kovanzhi P.O., Mykytiuk A.A., Dzhagan V.M., Zahn D.R.T. Deep Levels in Spin-Coated MoS₂ Films. // XIX Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Івано-Франківськ, 2023 р., с. 111.

14. Igor Hyrman, Petro Kovanzhi, Oleksandra Roshchanska, Olha Kondratenko, Leonid Poperenko. Determination of optical constants for heterostructures with inner layer of Cu (Ag) by ellipsometric method. // 24rd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2023, Kyiv, 2023
15. Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine // *Accounts of Chemical Research*. 2008. Vol. 41, Issue 12, pp. 1578–1586.
16. Gong, J., Li, G., & Tang, Z. Self-assembly of noble metal nanocrystals: Fabrication, optical property, and application // *Nano Today*. 2012. Vol. 7, Issue 6, pp. 564–585.
17. Kim, S., Kim, J., Park, J., & Nam, J. Nonnoble-Metal-Based Plasmonic Nanomaterials: Recent Advances and Future Perspectives // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30, Issue 42.
18. Babicheva, V. E. Optical Processes behind Plasmonic Applications // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, Issue 7, p. 1270.
19. Seehra, M. S., & Bristow, A. D. Introductory Chapter: Overview of the Properties and Applications of Noble and Precious Metals // *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*. 2018.
20. Patsalas, P., Kalfagiannis, N., Kassavetis, S., Abadias, G., Bellas, D. V., Lekka, Ch., & Lidorikis, E. Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2018. Vol. 123, pp. 1–55.
21. Zhang, H., & Xue, X. The research progress on corrosion and protection of silver layer // *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1, Issue 5
22. Jo, Y., Jung, M. H., Kyum, M. C., Park, K. H., & Kim, Y. N. Nano-sized Effect on the Magnetic Properties of Ag Clusters // *Journal of Magnetism*. 2006. Vol. 11, Issue 4, pp. 160–163.

23. Sun, L., Zhang, C., Wang, C.-Y., Su, P.-H., Zhang, M., Gwo, S., Shih, C.-K., Li, X., & Wu, Y. Enhancement of Plasmonic Performance in Epitaxial Silver at Low Temperature // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, Issue 1.
24. Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F.-X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., & Varma, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116, Issue 6, pp. 3722–3811.
25. Ren, X., Wang, H., Chen, J., Xu, W., He, Q., Wang, H., Zhan, F., Chen, S., & Chen, L. Emerging 2D Copper-Based Materials for Energy Storage and Conversion: A Review and Perspective // *Small*. 2022. Vol. 19, Issue 8.
26. Xie, H., Wang, T., Liang, J., Li, Q., & Sun, S. Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂ // *Nano Today*. 2018. Vol. 21, pp. 41–54.
27. Kardos, J., Héja, L., Simon, Á., Jablonkai, I., Kovács, R., & Jemnitz, K. Copper signalling: causes and consequences // *Cell Communication and Signaling*. 2018. Vol. 16, Issue 1.
28. Gutiérrez, Y., Brown, A. S., Moreno, F., & Losurdo, M. Plasmonics beyond noble metals: Exploiting phase and compositional changes for manipulating plasmonic performance // *Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 128, Issue 8.
29. Willets, K. A., & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing // *Annual Review of Physical Chemistry*. 2007. Vol. 58, Issue 1, pp. 267–297.
30. Schwartz, M., Schmidt, E., Rengstl, U., Hornung, F., Hepp, S., Portalupi, S. L., Ilin, K., Jetter, M., Siegel, M., & Michler, P. Fully On-Chip Single-Photon Hanbury-Brown and Twiss Experiment on a Monolithic Semiconductor–Superconductor Platform // *Nano Letters*. 2018. Vol. 18, Issue 11, pp. 6892–6897.
31. Maier, S. A. Localized Surface Plasmons // *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. 2007. pp. 65–88.
32. Zayats, A. V., Smolyaninov, I. I., & Maradudin, A. A. Nano-optics of surface plasmon polaritons // *Physics Reports*. 2005. Vol. 408, Issues 3–4, pp. 131–314.

33. Wang, Y., Zhao, B., Min, C., Zhang, Y., Yang, J., Guo, C., & Yuan, X. Research progress of femtosecond surface plasmon polariton // Chinese Physics B. 2020. Vol. 29, Issue 2, p. 027302.
34. Zhang, Y., Min, C., Dou, X., Wang, X., Urbach, H. P., Somekh, M. G., & Yuan, X. Plasmonic tweezers: for nanoscale optical trapping and beyond // Light: Science & Applications. 2021. Vol. 10, Issue 1.
35. Yu, H., Peng, Y., Yang, Y., & Li, Z.-Y. Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications // npj Computational Materials. 2019. Vol. 5, Issue 1.
36. Wiley, B. J., Im, S. H., Li, Z.-Y., McLellan, J., Siekkinen, A., & Xia, Y. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. Vol. 110, Issue 32, pp. 15666–15675.
37. Kravets, V. G., Kurioz, P. Yu., & Poperenko, L. V. Spectral dependence of the magnetic modulation of surface plasmon polaritons in permalloy/noble metal films // Journal of the Optical Society of America B. 2014. Vol. 31, Issue 8, p. 1836.
38. Zakaria, R., Mahbub, M., & Lim, C. S. Studies of surface plasmon resonance effect on different metallic layers of silver (Ag) and copper (Cu) with molybdenum trioxide (MoO₃) for formaldehyde sensor // Results in Optics. 2023. Vol. 11, p. 100374.
39. Wu, F., Thomas, P. A., Kravets, V. G., Arola, H. O., Soikkeli, M., Iljin, K., Kim, G., Kim, M., Shin, H. S., Andreeva, D. V., Neumann, C., Küllmer, M., Turchanin, A., De Fazio, D., Balci, O., Babenko, V., Luo, B., Goykhman, I., Hofmann, S., Grigorenko, A. N. Layered material platform for surface plasmon resonance biosensing // Scientific Reports. 2019. Vol. 9, Issue 1.
40. Poperenko, L., Rozouvan, S., & Staschuk, V. Third-order Nonlinear Dispersion Properties of Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2020. Vol. 12, Issue 3, pp. 03031-1-03031–03036.
41. Poperenko, L. V., Yampolskiy, A. L., Makarenko, O. V., & Zavalistyi, O. I. Optimization of Optical Parameters of Metal-Dielectric Heterostructures for Plasmonic Sensors Formation // METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii. 2019. Vol. 41, Issue 6, pp. 751–764.

42. Kravets, V. G., Wu, F., Yu, T., & Grigorenko, A. N. Metal-Dielectric-Graphene Hybrid Heterostructures with Enhanced Surface Plasmon Resonance Sensitivity Based on Amplitude and Phase Measurements // *Plasmonics*. 2022. Vol. 17, Issue 3, pp. 973–987.
43. Fan, Y., Guo, C., Zhu, Z., Xu, W., Wu, F., Yuan, X., & Qin, S. Monolayer-graphene-based broadband and wide-angle perfect absorption structures in the near infrared // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8, Issue 1.
44. Lin, H., Lin, K., Yang, T., & Jia, B. Graphene Multilayer Photonic Metamaterials: Fundamentals and Applications // *Advanced Materials Technologies*. 2021. Vol. 6, Issue 5.
45. Flory, F. Optical properties of nanostructured materials: a review // *Journal of Nanophotonics*. 2011. Vol. 5, Issue 1, p. 052502.
46. Wang, Z., Zhu, J., Mu, B., Zhang, Z., Wang, F., Xu, J., Li, W., & Chen, L. Applications of multilayer optics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2010. Vol. 623, Issue 2, pp. 786–790.
47. Louis, E., Yakshin, A. E., Tsarfati, T., & Bijkerk, F. Nanometer interface and materials control for multilayer EUV-optical applications // *Progress in Surface Science*. 2011. Vol. 86, Issues 11–12, pp. 255–294.
48. Feigl, T., Yulin, S., Benoit, N., & Kaiser, N. EUV multilayer optics // *Microelectronic Engineering*. 2006. Vol. 83, Issues 4–9, pp. 703–706.
49. Rodríguez-de Marcos, L. V., & Larruquert, J. I. Analytic optical-constant model derived from Tauc-Lorentz and Urbach tail // *Optics Express*. 2016. Vol. 24, Issue 25, p. 28561.
50. Likhachev, D. V., Malkova, N., & Poslavsky, L. Modified Tauc–Lorentz dispersion model leading to a more accurate representation of absorption features below the bandgap // *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 589, pp. 844–851.
51. Foldyna, M., Postava, K., Bouchala, J., Pistora, J., & Yamaguchi, T. Model dielectric functional of amorphous materials including Urbach tail // *SPIE Proceedings*. SPIE. 2004.

52. Javed, F., Javed, S., Mujahid, M., Inam, F. ul, & Bhatti, A. S. Modified optical characteristics of TiO₂/Au/TiO₂ thin composite films // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, Issue 17, pp. 22336–22343.
53. Liang, J., Song, X., Li, P., Zhou, L., & Guo, J. Localized surface plasmon resonance tunability of VO₂/Au/VO₂ composite nanotriangle sandwich array // *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, Issue 8, p. 0850f6.
54. Abouelela, M. M., Kawamura, G., & Matsuda, A. A review on plasmonic nanoparticle-semiconductor photocatalysts for water splitting // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 294, p. 126200.
55. Sharif, V., & Pakarzadeh, H. High-performance surface plasmon resonance fiber sensor based on cylindrical vector modes // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13, Issue 1.
56. Fujiwara, H., Koh, J., Rovira, P. I., & Collins, R. W. Assessment of effective-medium theories in the analysis of nucleation and microscopic surface roughness evolution for semiconductor thin-films // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, pp. 10832–10844.
57. Hernandez-Cardoso, G. G., Singh, A. K., & Castro-Camus, E. Empirical comparison between effective medium theory models for the dielectric response of biological tissue at terahertz frequencies // *Applied Optics*. 2020. Vol. 59, Issue 13, p. D6.
58. Mayerhöfer, T. G., & Popp, J. Beyond Beer's Law: Revisiting the Lorentz-Lorenz Equation // *ChemPhysChem*. 2020. Vol. 21, Issue 12, pp. 1218–1223.
59. Markel, V. A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial // *Journal of the Optical Society of America A*. 2016. Vol. 33, Issue 7, p. 1244.
60. Tuck C. Choy Effective Medium Theory: Principles and Applications // Oxford University Press, 2016. Vol. 65, p 241.
61. Costa, J., Zaman, Q., Q. da Costa, K., Dmitriev, V., Pandoli, O., Fontes, G., & Del Rosso, T. Limits of the Effective Medium Theory in Particle Amplified Surface Plasmon Resonance Spectroscopy Biosensors // *Sensors*. 2019. Vol. 19, Issue 3, p. 584.
62. da Costa, K. Q., Costa, J. S., Dmitriev, V., Del Rosso, T., Pandoli, O., & Aucelio, R. Q. Analysis of surface plasmon resonance sensor coupled to periodic array of gold nanoparticles // 2015 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC). IEEE. 2015.

63. Jyoti, & Verma, R. K. Application of cavity Maxwell Garnett theory in SPR based fiber optic sensor with porous alumina structure // *Optical and Quantum Electronics*. 2022. Vol. 54, Issue 4.
64. Goncharenko, A. V. Generalizations of the Bruggeman equation and a concept of shape-distributed particle composites // *Physical Review E*. 2003. Vol. 68, Issue 4.
65. Hernandez-Cardoso, G. G., Singh, A. K., & Castro-Camus, E. Empirical comparison between effective medium theory models for the dielectric response of biological tissue at terahertz frequencies // *Applied Optics*. 2020. Vol. 59, Issue 13, p. D6.
66. Young-Gyu Bae, Seung-Yeol Lee. Design of Surface Plasmon Resonance Sensor with Bruggeman Effective Medium Layers. 2020.
67. Morales-Luna, G., & Morales-Luna, M. Effective medium theory to the description of plasmonic resonances: Role of Au and Ti nanoparticles embedded in MoO₃ thin films // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, Issue 1.
68. Liu, Y., Begin-Colin, S., Pichon, B. P., Leuvrey, C., Ihiawakrim, D., Rastei, M., Schmerber, G., Vomir, M., & Bigot, J. Y. Two dimensional dipolar coupling in monolayers of silver and gold nanoparticles on a dielectric substrate // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, Issue 20, pp. 12080–12088.
69. Trexler, M. M., & Thadhani, N. N. Mechanical properties of bulk metallic glasses // *Progress in Materials Science*. 2010. Vol. 55, Issue 8, pp. 759–839.
70. Waniuk, T., Schroers, J., & Johnson, W. L. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloys // *Physical Review B*. 2003. Vol. 67, Issue 18.
71. Stachurski, Z. H. On Structure and Properties of Amorphous Materials // *Materials*. 2011. Vol. 4, Issue 9, pp. 1564–1598.
72. Suryanarayana, C., Inoue, A. Bulk Metallic Glasses (2nd ed.) // CRC Press. 2017 p.542
73. Ojovan, M. I., & Lee, W. E. (Bill). Connectivity and glass transition in disordered oxide systems // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356, Issues 44–49, pp. 2534–2540.

74. Jung, M., Lee, E., Kim, D., Kim, K., Yun, C., Lee, H., Kim, H., Rhie, K., & Jeon, S. Amorphous FeZr metal for multi-functional sensor in electronic skin // *npj Flexible Electronics*. 2019. Vol. 3, Issue 1.
75. Li, H., Yan, Y., Sun, F., Li, K., Luo, F., & Ma, J. Shear Punching of Amorphous Alloys under High-Frequency Vibrations // *Metals*. 2019. Vol. 9, Issue 11, p. 1158.
76. Inoue, A., & Takeuchi, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys // *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59, Issue 6, pp. 2243–2267.
77. Kim, K. B., Warren, P. J., & Cantor, B. Metallic glass formation in multicomponent (Ti, Zr, Hf, Nb)–(Ni, Cu, Ag)–Al alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 317, Issues 1–2, pp. 17–22.
78. Inoue, A., Shen, B., & Takeuchi, A. Fabrication, properties and applications of bulk glassy alloys in late transition metal-based systems // *Materials Science and Engineering: A*. 2006. Vol. 441, Issues 1–2, pp. 18–25.
79. Liu, L., Zhao, X., Ma, C., Pang, S., & Zhang, T. Formation and thermal stability of Pd-based bulk metallic glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 352, Issues 52–54, pp. 5487–5491.
80. Baksi, A., Bag, S., Kruk, R., Nandam, S. H., & Hahn, H. Structural insights into metal-metalloid glasses from mass spectrometry // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, Issue 1.
81. Suryanarayana, C., & Inoue, A. Iron-based bulk metallic glasses // *International Materials Reviews*. 2013. Vol. 58, Issue 3, pp. 131–166.
82. Naz, G. J., Dong, D., Geng, Y., Wang, Y., & Dong, C. Composition formulas of Fe-based transition metals-metalloid bulk metallic glasses derived from dual-cluster model of binary eutectics // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, Issue 1.
83. Поперенко Леонід Володимирович, Стащук Василь Степанович *Основи фізики матеріалів оптотехніки* // Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет». 2011. с.686.
84. Jeon, K., Shin, S. W., Jo, J., Kim, M. S., Shin, J. C., Jeong, C., Lim, J. H., Song, J., Heo, J., & Kim, J. H. Effects of electron-beam irradiation on structural, electrical, and

optical properties of amorphous indium gallium zinc oxide thin films // *Current Applied Physics*. 2014. Vol. 14, Issue 11, pp. 1591–1595.

85. Lyashenko, I., Konovalov, V., Lopatka, V., Poperenko, L., Ryzhkov, I., Voitsenya, V., & Yurgelevych, I. Modification of Optical Properties of Amorphous Metallic Mirrors Due to Impact of Deuterium Plasma. In *Recent Advances in Technology Research and Education*. Springer International Publishing. 2018. pp. 113–120.

86. Denny, Y. R., Lee, K., Seo, S., Oh, S. K., Kang, H. J., Yang, D. S., Heo, S., Chung, J. G., & Lee, J. C. Electrical, electronic and optical properties of amorphous indium zinc tin oxide thin films // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 315, pp. 454–458.

87. Vassallo, E., Cremona, A., Ghezzi, F., Dellera, F., Laguardia, L., Ambrosone, G., & Coscia, U. Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD // *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252, Issue 22, pp. 7993–8000.

88. Antosiewicz, T. J., & Apell, S. P. Plasmonic glasses: Optical properties of amorphous metal-dielectric composites // *Optics Express*. 2014. Vol. 22, Issue 2, p. 2031.

89. Mizutani, U. *Introduction to the Electron Theory of Metals* // Cambridge University Press. 2001.

90. *John Singleton Band Theory and Electronic Properties of Solids (1st Edition)* // Oxford University Press. 2001. p.240.

91. Steven H. Simon *The Oxford Solid State Basics* // Oxford University Press. 2013. p.312.

92. Yamada, A. Classical electronic and molecular dynamics simulation for optical response of metal system // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Vol. 155, Issue 17.

93. David C. Jiles *Introduction to the Electronic Properties of Materials (2nd Edition)* // CRC Press. 2017. p. 442.

94. Gantzler, N. J., & Dordevic, S. V. An Alternative Approach to the Extended Drude Model // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2018. Vol. 85, Issue 2, pp. 361–364.

95. Roy, S. B. Electrons in crystalline solids. In *Mott Insulators*. IOP Publishing. 2019. pp. 1-1-1–62.

96. Galuza, A. I., & Beznosov, A. B. Optical functions of the Drude model: transformation of the spectra over wide ranges of parameters // *Low Temperature Physics*. 2001. Vol. 27, Issue 3, pp. 216–227.
97. Poperenko, L. V., Yurgelevych, I. V., Lopatynska, O. G., & Mimura, H. Optical properties of surface layers of amorphous and polycrystalline metallic materials modified by laser and ion implantation treatment // *JJAP Conference Proceedings*. 2016. Vol. 4, Issue 0, pp. 011503–011503.
98. Silaeva, E., Saddier, L., & Colombier, J.-P. Drude-Lorentz Model for Optical Properties of Photoexcited Transition Metals under Electron-Phonon Nonequilibrium // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11, Issue 21, p. 9902.
99. Ruske, F., Pflug, A., Sittinger, V., Szyszka, B., Greiner, D., & Rech, B. Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 518, Issue 4, pp. 1289–1293.
100. Wang, H., Du, K., Jiang, C., Yang, Z., Ren, L., Zhang, W., Chua, S. J., & Mei, T. Extended Drude Model for Intraband-Transition-Induced Optical Nonlinearity // *Physical Review Applied*. 2019. Vol. 11, Issue 6.
101. Л. В. Поперенко, Д. Ю. Манько Прояв локалізованих електронних станів в оптичних властивостях аморфних і наноструктурованих металевих сплавів // *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. – 2010. – Т. 12(2). – С. 34–42.
102. Silaeva, E., Saddier, L., & Colombier, J.-P. Drude-Lorentz Model for Optical Properties of Photoexcited Transition Metals under Electron-Phonon Nonequilibrium // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11, Issue 21, p. 9902.
103. Wang, Z. M. (Ed.). *MoS₂: Materials, Physics, and Devices*. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Vol. 21. Springer Cham. 2014.
104. Late, D. J., Rout, C. S. (Eds.). *Science and Technology of 2D MoS₂*. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. Springer Singapore. 2024.
105. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7, Issue 11, pp. 699-712.

106. Pimenta, M. A., Del Corro, E., Carvalho, B. R., Fantini, C., & Malard, L. M. Comparative study of Raman spectroscopy in graphene and MoS₂-type transition metal dichalcogenides // *Accounts of Chemical Research*. 2015. Vol. 48, Issue 1, pp. 41–47.
107. Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C-Y., Galli, G., & Wang, F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ // *Nano Letters*. 2010. Vol. 10, Issue 4, pp. 1271-1275.
108. Jiang, J. W. Graphene versus MoS₂: A short review // *Frontiers of Physics*. 2015. Vol. 10, pp. 287–302.
109. Lin, Z., McCreary, A., Briggs, N., et al. 2D materials advances: from synthesis to applications // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, Issue 1, p. 9282.
110. Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., & Kis, A. Single-layer MoS₂ transistors // *Nature Nanotechnology*. 2011. Vol. 6, Issue 3, pp. 147–150.
111. Lee, J., Kim, S., Kim, J., et al. High-Performance Photodetectors Based on High-Quality Graphene/MoS₂ Heterostructures // *Nano Letters*. 2017. Vol. 17, Issue 1, pp. 221–227.
112. Uddin, S. Z., Kim, J. T., & Lee, G.-H. Reconfigurable Complementary Logic Circuits with Ambipolar Black Phosphorus Transistors // *Nano Letters*. 2018. Vol. 18, Issue 2, pp. 994–1001.
113. Wu, H., Si, H., Zhang, Z., Kang, Z., Wu, P., Zhou, L., Zhang, S., Zhang, Z., Liao, Q., & Zhang, Y. All-Inorganic Perovskite Quantum Dot–Monolayer MoS₂ Mixed-Dimensional van der Waals Heterostructure for Ultrasensitive Photodetector // *Advanced Science*. 2018. Vol. 5, Issue 12, 1801219.
114. Kim, S. H., Yi, S. G., Park, M. U., Lee, C., Kim, M., & Yoo, K.-H. Multilevel MoS₂ Optical Memory with Photoresponsive Top Floating Gates // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11, Issue 28, pp. 25306–25312.
115. Li, J., Yao, K., Huang, Y., Fang, J., Kollipara, P. S., Fan, D. E., & Zheng, Y. Tunable Strong Coupling in Transition Metal Dichalcogenide Nanowires // *Advanced Materials*. 2022. Vol. 34, Issue 34.

116. Kabel, J., Sharma, S., Acharya, A., Zhang, D., & Yap, Y. K. Molybdenum Disulfide Quantum Dots: Properties, Synthesis, and Applications // *C*. 2021. Vol. 7, Issue 2, Article 45.
117. Politano, G. G., & Versace, C. Spectroscopic Ellipsometry: Advancements, Applications and Future Prospects in Optical Characterization // *Spectroscopy Journal*. 2023. Vol. 1, Issue 3, pp. 163–181.
118. Hiroyuki Fujiwara Spectroscopic ellipsometry: principles and applications // John Wiley & Sons. 2007. p.392.
119. Li, L., Lei, J., Wu, L., & Pan, F. Spectroscopic ellipsometry. In *Handbook of Modern Coating Technologies*. Elsevier. 2021. pp. 45–83.
120. Oates, T. W. H., Wormeester, H., & Arwin, H. Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry // *Progress in Surface Science*. 2011. Vol. 86, Issues 11–12, pp. 328–376.
121. Garcia-Caurel, E., De Martino, A., Gaston, J.-P., & Yan, L. Application of Spectroscopic Ellipsometry and Mueller Ellipsometry to Optical Characterization // *Applied Spectroscopy*. 2013. Vol. 67, Issue 1, pp. 1–21.
122. K. Hinrichs & K.-J. Eichhorn Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films. // In *Springer Series in Surface Sciences*. Springer International Publishing. 2018.
123. Kravets, V. G., Jalil, R., Kim, Y.-J., Ansell, D., Aznakayeva, D. E., Thackray, B., Britnell, L., Belle, B. D., Withers, F., Radko, I. P., Han, Z., Bozhevolnyi, S. I., Novoselov, K. S., Geim, A. K., & Grigorenko, A. N. Graphene-protected copper and silver plasmonics // *Scientific Reports*. 2014 | Vol. 4: 5517.
124. Kondratenko, O. S., Romanyuk, V. R., Dmitruk, N. L., & Pinkovska, M. B. Optical Properties of Surface Metal-Dielectric Composites Based on Si and SiO₂ // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, Issue 1, pp. 01018-1-01018–8.
125. Harland Tompkins, Eugene A. *Irene Handbook of Ellipsometry (1st Edition)* // William Andrew. 2006. p.886
126. Володимир Одарич Прикладна фотометрична еліпсометрія // Університетське видавництво Пульсари. 2017. с.416.

127. Л. В. Поперенко, В. С. Стащук, І. А. Шайкевич, В. А. Одарич Діагностика поверхні поляризованим світлом //– К. : ВПЦ «Київський університет», 2007. – 336 с
128. Поперенко Л. В. Оптичні властивості опромінених металевих дзеркал //– К. : ВПЦ «Київський університет», 2005. – 174 с
129. Espinosa-Sánchez, Y. M., Luna-Moreno, D., Rodríguez-Delgado, M., & Sánchez-Álvarez, A. Determination of optical parameters of organic and inorganic thin films using both surface plasmon resonance and Abelès-Brewster methods // *Optik*. 2017. Vol. 142, pp. 426–435.
130. Zhang, J., Zhang, L., & Xu, W. Surface plasmon polaritons: physics and applications // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012. Vol. 45, Issue 11, p. 113001.
131. Jayasooriya, U. A., and R. D. Jenkins. Introduction to Raman Spectroscopy. An Introduction to Laser Spectroscopy // Springer US. 2022. p. 77-104
132. Das, R. S., & Agrawal, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications // *Vibrational Spectroscopy*. 2011. Vol. 57, Issue 2, pp. 163–176.
133. Egeland, N. MSc Thesis: Raman Spectroscopy Applied to Enhanced Oil Recovery Research. Unpublished. 2015.
134. Jones, R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., & K, V. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers // *Nanoscale Research Letters*. 2019. Vol. 14, Issue 1, p. 231.
135. Rao, R. Raman Spectroscopic Evidence for Anharmonic Phono Lifetimes and Blueshifts in 1D Structures // Doctor of Philosophy Clemson University, 2007.
136. Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh K Zachariah, Raghvendra Kumar Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization (1st Edition) Volume 2 // Elsevier. 2017. p. 444.
137. Chalmers, J. M., & Griffiths, P. R. (Eds.). *Handbook of Vibrational Spectroscopy* // John Wiley & Sons, Ltd. 2002.
138. Loudon, R. *The Quantum Theory of Light* // Oxford University Press. 2000.
139. Long, D. A. Raman Spectroscopy: Theory // *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Chalmers, J. M., & Griffiths, P. R. (Eds.). John Wiley & Sons, Ltd. 2002.

140. Tan, T., Jiang, X., Wang, C., Yao, B., & Zhang, H. 2D Material Optoelectronics for Information Functional Device Applications: Status and Challenges // *Advanced Science*. 2020. Vol. 7, Issue 11, p. 2000058.
141. Kumar, C. S. S. R. (Ed.). *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* // Springer Berlin Heidelberg. 2013.
142. Xu, Z., Macdonald, D., & Nguyen, H. T. Mechanisms and Applications of Steady-State Photoluminescence Spectroscopy in Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides // *ACS Nano*. 2020. Vol. 14, Issue 11, pp. 14579–14604.
143. Hameiri, Z., & Trupke, T. Photoluminescence and Electroluminescence Characterization in Silicon Photovoltaics: From Fundamentals to Applications // *Photovoltaic Solar Energy*. 2017. pp. 322–338.
144. Trupke, T., Green, M. A., Würfel, P., Altermatt, P. P., Wang, A., Zhao, J., & Corkish, R. *Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon* // *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 94, No. 8, pp. 4930–4937.
145. Schmid, R. P., Mankovics, D., Arguirov, T., Ratzke, M., Mchedlidze, T., & Kittler, M. Rapid dislocation-related D1-photoluminescence imaging of multicrystalline Si wafers at room temperature // *Physica Status Solidi (a)*. 2011. Vol. 208, Issue 4, pp. 888–892.
146. Arai, T., & Adachi, S. Temperature-dependent photoluminescence properties of MnF₂: Configurational-coordinate model analysis // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109, Issue 10, p. 103513.
147. Pérez-Ramírez, J., Mul, G., & Moulijn, J. A. In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co–Al and Ni–Al hydroxalates // *Vibrational Spectroscopy*. 2001. Vol. 27, Issue 1, pp. 75–88.
148. Vargis, E., Tang, Y.-W., Khabele, D., & Mahadevan-Jansen, A. Near-infrared Raman Microspectroscopy Detects High-risk Human Papillomaviruses // *Translational Oncology*. 2012. Vol. 5, Issue 3, pp. 172–179.

149. Kondratenko, S., Datsenko, O. I., Babich, D., Dzhagan, V., Pan, Y., Rahaman, M., Selyshchev, O., & Zahn, D. R. T. Enhanced photoconductivity of hybrid 2D-QD MoS₂–AgInS₂ structures // *The Journal of Chemical Physics*. 2023. Vol. 159, Issue 4.
150. Badita, L.-L., Gheorghe, G., Bratu, V., Gornoava, V., Vocurek, M., Zapciu, A., & Munteanu, I. S. Mechanical Characterization of Nanostructured Thin Films Used to Improve Mechatronic Components // *Scientific Bulletin of Valahia University - Materials and Mechanics*. 2017. Vol. 15, Issue 12, pp. 61-66.
151. Sharifikolouei, E., Sarac, B., Zheng, Y., Bala, P., & Eckert, J. Fabrication of stainless-steel microfibers with amorphous-nanosized microstructure with enhanced mechanical properties // *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12, Issue 1.
152. Rong, C., & Shen, B. Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique // *Chinese Physics B*. 2018. Vol. 27, Issue 11, p. 117502.
153. Mkawi, E. M., Al-Hadeethi, Y., Shalaan, E., & Bekyarova, E. Substrate temperature effect during the deposition of (Cu/Sn/Cu/Zn) stacked precursor CZTS thin film deposited by electron-beam evaporation // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29, Issue 23, pp. 20476–20484.
154. Kravets, V. G., Wu, F., Auton, G. H., Yu, T., Imaizumi, S., & Grigorenko, A. N. Measurements of electrically tunable refractive index of MoS₂ monolayer and its usage in optical modulators // *npj 2D Materials and Applications*. 2019. Vol. 3, Issue 1.
155. H. Nan, Z. Wang, W. Wang, et al., Strong photoluminescence enhancement of MoS₂ through defect engineering and oxygen bonding // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8, No. 6. – P.5738-5745.
156. Amendola, V., Pilot, R., Frasconi, M., Maragò, O. M., & Iatì, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. Vol. 29, Issue 20, p. 203002.
157. Kravets, V. G., Kabashin, A. V., Barnes, W. L., & Grigorenko, A. N. Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications // *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118, Issue 12, pp. 5912–5951.

158. Anker, J. N., Hall, W. P., Lyandres, O., Shah, N. C., Zhao, J., & Van Duyne, R. P. Biosensing with plasmonic nanosensors // *Nature Materials*. 2008. Vol. 7, Issue 6, pp. 442–453.
159. Barnes, W. L., Dereux, A., & Ebbesen, T. W. Surface Plasmon subwavelength optics // *Nature*. 2003. Vol. 424, pp. 824-830.
160. Kuryoz, P. Yu., Poperenko, L. V., & Kravets, V. G. Correlation between dielectric constants and enhancement of surface plasmon resonances for thin gold films // *Phys. Status Solidi A*. 2013. Vol. 210, Issue 11, pp. 2445–2455.
161. Cheerala, V. S. K., Ganesh, K. M., Bhaskar, S., Ramamurthy, S. S., & Neelakantan, S. Smartphone-Based Attomolar Cyanide Ion Sensing Using Au- Graphene Oxide Cryosoret Nanoassembly and Benzoxazolium- Based Fluorophore in a Surface Plasmon-Coupled Enhanced Fluorescence Interface // *Langmuir*. 2023. Vol. 39, pp. 7939–7957
162. West, P. R., Ishii, S., Naik, G. V., Emani, N. K., Shalaev, V. M., & Boltasseva, A. Searching for better plasmonic materials // *Laser & Photonics Reviews*. 2010. Vol. 4, Issue 6, pp. 795–808.
163. Kravets, V.G., Petford-Long, A.K., Kravetz, A.F. Optical and magneto-optical properties of $(\text{CoFe})_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ magnetic granular films // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87, Issue 4, pp. 1762-1768.
164. Romanyuk, V. R., Kondratenko, O. S., Fursenko, O. V., Lytvyn, O.S., Zynyo, S.A., Korchovyi, A. A., & Dmitruk, N. L. Thermally induced changes in thin gold films detected by polaritonic ellipsometry // *Materials Science Engineering B*. 2008. Vol. 149, pp. 285–291.
165. Johnson, P.B., & Christy, R.W. Optical Constants of the Noble Metals // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 6, Issue 12, pp. 4370-4379.
166. Bhaskar, S., Kambhampati, N. S. V., Ganesh, K. M., Sharma, P. M., Srinivasan, V., & Ramamurthy, S. S. Metal-Free, Graphene Oxide-Based Tunable Soliton and Plasmon Engineering for Biosensing Applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. Vol. 13, pp. 17046–17061.
167. Bhaskar, S., Lis, S. M., Kanvah, S., Bhaktha, S. B. B. N., & Ramamurthy, S. S. Single-Molecule Cholesterol Sensing by Integrating Silver Nanowire Propagating

Plasmons and Graphene Oxide π -Plasmons on a Photonic Crystal-Coupled Emission Platform // *ACS Appl. Opt. Mater.* 2023. Vol. 1, pp. 159–172.

168. Jin, D., Hu, Q., Neuhauser, D., von Cube, F., Yang, Y., Sachan, R., Luk, T. S., Bell, D. C., & Fang, N. X. Quantum-Spillover-Enhanced Surface-Plasmonic Absorption at the Interface of Silver and High-Index Dielectrics // *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 115, 193901.

169. Christensen, T., Yan, W., Jauho, A.-P., Soljačić, M., & Mortensen, N. A. Quantum Corrections in Nanoplasmonics: Shape, Scale, and Material // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Vol. 118, 157402.

170. Hamza, M. E., Othman, M. A., & Swillam, M. A. Plasmonic Biosensors: Review // *Biology.* 2022. Vol. 11, Issue 5, p. 621.

171. Li, Z., Zhang, W., & Xing, F. Graphene Optical Biosensors // *International Journal of Molecular Sciences.* 2019. Vol. 20, Issue 10, p. 2461.

172. Geim, A. K., & Novoselov, K. S. The rise of graphene // *Nature Materials.* 2007. Vol. 6, Issue 3, pp. 183–191.

173. Santosh K. Tiwari, Sumanta Sahoo, Nannan Wang, Andrzej Huczko. Graphene research and their outputs: Status and prospect // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.* 2020. Vol. 5, Issue 1, pp. 10-29.

174. Daniel Ziental, Beata Czarczynska-Goslinska, Dariusz T. Mlynarczyk, Arleta Glowacka-Sobotta, Beata Stanisiz, Tomasz Goslinski, and Lukasz Sobotta. Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine // *Nanomaterials (Basel).* 2020. Vol. 10, Issue 2, 387.

175. Palash Phukan, Partha Pratim Sahu. High performance UV photodetector based on metal-semiconductor-metal structure using TiO₂-rGO composite // *Optical Materials.* 2020. Vol. 109, 110330.

176. Youming Chen, Rafi Ud-din, Teng Yang. Preparing and Wear-Resisting Property of Al₂O₃/Cu Composite Material Enhanced Using Novel In Situ Generated Al₂O₃ Nanoparticles // *Materials.* 2023. Vol. 16, Issue 13, 4819.

177. Mohammed Bouzbib, Maryam El Marouani & Katalin Sinkó. Effect of various additives on aluminum oxide thin films prepared by dip coating, thermal behavior,

kinetics and optical properties // Journal of the European Optical Society-Rapid Publications. 2021. Vol. 17, Art. Num.: 25.

178. G.E. Jellison Jr., F.A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69, pp. 371.

179. Judit Budai, István Hanyecz, Edit Szilágyi, Zsolt Tóth. Ellipsometric study of SixC films: Analysis of Tauc–Lorentz and Gaussian oscillator models // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519, pp. 2985-2988.

180. B. Fodor, P. Kozma, S. Burger, M. Frieda, P. Petrik. Effective medium approximation of ellipsometric response from random surface roughness simulated by finite-element method // Thin Solid Films. 2016. Vol. 617, pp. 20.

181. Slovick, B. A., Yu, Z. G., & Krishnamurthy, S. Generalized effective-medium theory for metamaterials // Physical Review B. 2014. Vol. 89, Issue 15.

182. Perry T. Yin, Tae-Hyung Kim, Jeong-Woo Choi, and Ki-Bum Lee. Prospects for graphene–nanoparticle-based hybrid sensors // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, pp. 12785-12799.

183. Edward D. Palik. Handbook of optical constants of solids // Institute for Physical Science and Technology University of Maryland. 2009. pp. 286-295.

184. V.G. Kravets, V.V. Prorok, L.V. Poperenko, I.A. Shaykevich. Ellipsometry and optical spectroscopy of low-dimensional family TMDs // Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics. 2017. Vol. 20, pp. 284-296.

185. Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., Karpan, V. M., van den Brink, J., & Kelly, P. J. Doping Graphene with Metal Contacts // Physical Review Letters. 2008. Vol. 101, Issue 2.

186. Khurgin, J. B. Ultimate limit of field confinement by surface plasmon polaritons // Faraday Discussions. 2015. Vol. 178, pp. 109–122.

187. Hertsyk, O. M., Pereverzeva, T. G., Kovbuz, M. O., Boichyshyn, L. M., Nosenko, V. K., & Borysiuk, A. K. Electrical and Magnetic Properties of Multicomponent Amorphous Metal Compositions Based on Iron // METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii. 2017. Vol. 39, Issue 8, pp. 1023–1033.

188. Lin Guo *Amorphous Nanomaterials: Preparation, Characterization and Applications* // Wiley-VCH. 2021. p.432
189. Poperenko, L., Lopatynska, O., & Yurglevych, I. Influence of elastically-stressed state on polarization and electronic characteristics of amorphous ribbons. // Fourteenth International Conference on Correlation Optics. SPIE. 2020.
190. Поперенко Л.В., Манько Д.Ю. Оптичні і електронні властивості аморфних металевих сплавів $Fe_{80}Pm_5B_{15}$ (ПМ – перехідний метал) // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Фізика. – 2010. – №10-11. – С.71-73
191. Stashchuk, V.S., Polyans'ka, O.P., Stashenko, S.Yi. Optical and electronic properties of metallic cobalt in the different structural states. // *Ukrayins'kij Fyizichnij Zhurnal*. 2010, 55(4), p.382-393.
192. Поперенко Л. В. , Кудрявцев Ю. В. , Стащук В. С. , Янг Пак Лі Оптика металевих структур , Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2013. – 531с
193. Особливості розрахунку плазмової та релаксаційної частот в аморфних металевих сплавах на основі заліза – Манько Д. Ю, Ломатинська О. Г, Поперенко Л. В. – 2014
194. Манько, Д. Ю. Металооптика: аморфні та шаруваті структури : монографія / Д. Ю. Манько, Л. В. Поперенко, І. В. Юргелевич ; КНУ. — Київ : ВПЦ “Київський університет”, 2015. — 192 с.
195. Поперенко Л. В. , Кудрявцев Ю. В. , Стащук В. С. , Янг Пак Лі Оптика металевих структур , Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2013. – 531с
196. H. Li, X. Zhu, Z. Tang, X. Zhang, Low-temperature photoluminescence emission of monolayer MoS_2 on diverse substrates grown by CVD // *J. Lumin.* – 2018. – V. 199. – P.210-215.
197. Y. Li, N. Stolte, B. Li, et al., Interface charge-transfer induced intralayer excited-state biexcitons in graphene/ WS_2 van der Waals heterostructures // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11, No. 28. – P.13552-13557.

198. J.W. Christopher, B.B. Goldberg, A.K. Swan, Long tailed trions in monolayer MoS₂: Temperature dependent asymmetry and resulting red-shift of trion photoluminescence spectra // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7, No. 1. –P. 14062.
199. H. Nan, Z. Wang, W. Wang, et al., Strong photoluminescence enhancement of MoS₂ through defect engineering and oxygen bonding // *ACS Nano.* – 2014. – V. 8, No. 6. – P.5738-5745.
200. H.S. Hong, N.H. Phuong, N.T. Huong, et al., Highly sensitive and low detection limit of resistive NO₂ gas sensor based on a MoS₂/graphene two-dimensional heterostructures // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 492. – P.449-454.
201. M.-L. Tsai, S.-H. Su, J.-K. Chang, et al., Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells // *ACS Nano.* – 2014. – V. 8, No.8. – P.8317-8322.
202. A. Ramasubramaniam, Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 86, No. 11. – P.115409.
203. Y.Liu, N.O.Weiss, X.Duan, H.-C.Cheng, Y.Huang, and X.Duan, Van der Waals Heterostructures and Device // *Nat.Rev.Mater.* – 2016. – Vol. 1. – 16042.
204. H.Terrones, F.Lopez-Urias, andM.Terrones, Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides // *Sci.Rep.* – 2013. – Vol. 3. – 1549
205. L. Hao, Y. Liu, W. Gao, Zh. Han, Q. Xue, H. Zeng, Zh. Wu, J. Zhu, W. Zhang, Electrical and photovoltaic characteristics of MoS₂/Si p-n junctions // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 117, No. 11.

ДОДАТКИ

Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Статті у наукових виданнях

1. Kravets, V., Poperenko, L., Kudryavtsev, Y., Kovanzhi, P. Optical properties and electron characteristics of noble-metal-dielectric oxide nanostructures with covered graphene layer. // In Optical Materials: X. 2023. Vol. 19, p. 100256.
2. P.O. Kovanzhi, I.H. Hyrman, V.G. Kravets, O.S. Kondratenko, L.V. Poperenko The conductivity effect of the top coating on optical properties of thin Cu(Ag)-layered structures. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2024. Vol. 27, No 1,

Матеріали, що засвідчують апробацію дисертації

3. R. A. Ryskulov, A. Ya. Sribniy, Ye. R. Kovalevskyy, P. O. Kovanzhi, V. M. Prokopets, L. V. Poperenko. Automation of spectroellipsometric measurements within range of 1-4,9 eV by Beattie-Conn method. - Nanophotonics VII - SPIE. France, Strasbourg, 4 May 2018, Vol. 10672
4. KOVANSHI, P.O., BABYCH , O.S., POPERENKO , L.V., YURGELEVYCH, I.V. Optical anisotropy of the ribbon skin-layer of Ni-based amorphous metallic alloys. 21st International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2020, Ukraine, Kyiv, September 25-26, 2020
5. Кованжі П.О., Прокопець В.М., Поперенко Л.В., Бондаренко В.А Автоматизований спектроеліпсометричний комплекс для застосування в оптичній метрології нанооб'єктів. Дванадцята Всеукраїнська наукова-практична конференція «Технічне регулювання, метрологія, якість, інформаційні та транспортні технології», Одеса, 03-04 червня 2021 р., с.89-93
6. Kovanzhi P.O., Kondratenko O.S., Kravets V.G., Poperenko L.V., Roshchanskaya O.R. OPTICAL PROPERTIES OF METAL HETEROSTRUCTURES WITH

GRAPHENE SURFACE LAYER. III Всеукраїнської конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2021», Київ, 19-20 жовтня 2021 р., с.50

7. O.Roshchanskaya, P.Kovanzhi, L.Poperenko, V.Kravets, O.Kondratenko Optical properties of Au- and Cu- based layered structures. 22nd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2021, Ukraine, Kyiv, November 12-13, 2021

8. KOVANSKI, P.O., POPERENKO , L.V., YURGELEVYCH, I.V. Optical anisotropy of surface layers of ribbons of the iron-based amorphous alloys. 23rd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2022, Ukraine, Kyiv, November 24-26, 2022

9. V.G.Kravets, L.V.Poperenko, Y.V.Kudryavtsev, P.O.Kovanzhi Enhancement of surface plasmon resonance in hybrid noble metal-dielectric nanostructures covered by graphene. 9-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Ужгород, 22-26 травня 2023 р., с. 318-319.

10. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., Kovanzhi P.O. Photoexcited charge carrier transport in solution-processed MoS₂ thin films. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), 16–19 August 2023, Bukovel.– Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 609.

11. Hyrman I.H., Kondratenko O.S., Kravets V.G., Kovanzhi P.O., Poperenko L.V The conductivity effect of upper coating on optical properties of thin Cu (Ag)-layered structures. 20th International Conference on Global Research and Education, Hamamatsu, Japan, 2023, September 27-29, 2023.

12. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., Kovanzhi P.O. Photoconductivity in two-dimensional MoS₂ thin films. 20th International Conference on Global Research and Education, Hamamatsu, Japan, 2023, September 27-29, 2023.

13. Kondratenko S.V., Datsenko O.I., Kovanzhi P.O., Mykytiuk A.A., Dzhagan V.M., Zahn D.R.T. Deep Levels in Spin-Coated MoS₂ Films. XIX Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. 2023 Івано-Франківськ, 09-14 жовтня, 2023 р., с. 111.

14. Igor Hурman, Petro Kovanzhi, Oleksandra Roshchanska, Olha Kondratenko, Leonid Poperenko. Determination of optical constants for heterostructures with inner layer of Cu (Ag) by ellipsometric method. 24rd International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2023, Ukraine, Kyiv, November 17-18 , 2023

Наприкінці вважаю своїм обов'язком висловити подяку науковим керівникам дисертаційної роботи — доктору фізико-математичних наук, професору Поперенку Леоніду Володимировичу та декану фізичного факультету, доктору фізико-математичних наук, професору Кондратенку Сергію Вікторовичу — за постійну увагу до проведених досліджень, корисні наукові дискусії під час інтерпретації експериментальних результатів і науково-методичну допомогу при підготовці дисертації.

Також висловлюю вдячність науковим співробітникам кафедри оптики Даценку Олександрю Івановичу, Юргелевич Ірині Владиславівні та виконувачці обов'язків завідувача кафедри оптики, кандидатці фізико-математичних наук Яблочковій Катерині Сергіївні за цінні поради й консультації, та загалом — колективу кафедри оптики за всебічну підтримку.

Окрему вдячність висловлюю Ткачук Анжеліці Олегівні, Остапенку Роману Володимировичу та Микитюк Анастасії Олександрівні за цінні поради, організаційну підтримку, а також за постійну зацікавленість у перебігу та завершенні цієї роботи.